



FACULTAD DE CIENCIAS

**DESARROLLO DE MATERIALES LAMINADOS DE
ALÚMINA - CIRCONA REFORZADOS POR
TENSIONES RESIDUALES**

Memoria presentada por

Jonas Gurauskis

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores:

**Dra. Carmen Baudín de la Lastra
Dr. Antonio Javier Sánchez-Herencia**

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**

MADRID 2006

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

**DESARROLLO DE MATERIALES LAMINADOS DE
ALÚMINA - CIRCONA REFORZADOS POR
TENSIONES RESIDUALES**

Memoria presentada por

Jonas Gurauskis

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores:

Dra. Carmen Baudín de la Lastra

Dr. Antonio Javier Sánchez-Herencia

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**

MADRID 2006

Mano Šeimai ir Vanesai

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.). Se enmarca en los proyectos financiados por la CICYT MAT 2003-00836, MAT 2002-04343 y CAM GR MAT07072004.

Parte de los resultados de esta tesis se enmarcan dentro de la Red Europea (European Community's Human Potential Programme): SICMAC, Structural Integrity of Ceramic Multilayers and Coatings, EC RTN2-2001-00488.

Jonas Gurauskis agradece la financiación otorgada por la Red Europea (European Community's Human Potential Programme), bajo contrato HPRN-CT-2002-00203 [SICMAC].

Agradecimientos

Quiero agradecer con esta pagina a todas aquellas personas e instituciones que me han brindado la oportunidad de llevar a cabo este trabajo.

Quero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Carmen Baudín, principal directora de este trabajo, por su confianza y dedicación expresada hacia mí y su apoyo con sus sugerencias e ideas durante el desarrollo de esta investigación.

Quero agradecer al Dr. Javier Sánchez-Herencia, director de este trabajo, por tratarme con paciencia y por la ayuda en mi trabajo durante todo este tiempo.

A J. Pascual y T. Lube del Institut für Struktur- und Funktionskeramik, Montanuniversität, Leoben (Austria), por los ensayos de fractura mediante técnica de bola sobre tres bolas.

A J. Ruiz-Hervías del Departamento de Ciencia de Materiales, UPM, Madrid, (España) y G. Bruno del Institut Max von Laue - Paul Langevin, Grenoble (Francia) por los ensayos de difracción de neutrones.

A G. De Portu y L. Micele del Institute of Science and Technology for Ceramics, Faenza (Italia) y G. Pezzotti del Ceramic Physics Laboratory, Kyoto Institute of Technology, Kyoto (Japon), por los ensayos con la técnica de piezo-espectroscopía de fluorescencia.

A L. Ceseracciu y M. Anglada del Departament de ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica del Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, por la ayuda en la determinación de las tensiones residuales mediante AEF y la discusión sobre observaciones fractográficas.

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio por su acogida y ayuda durante todo este tiempo.

A todos los becarios y compañeros del Instituto de Cerámica y Vidrio, por los buenos momentos que hemos compartido durante este tiempo.

Muchas gracias a todos

RESUMEN

Los materiales tradicionales no pueden satisfacer las demandas impuestas por las tecnologías actuales. Se requiere, por tanto, del desarrollo de nuevos materiales con características y propiedades bien definidas, así como de técnicas de procesamiento que permitan su obtención. Este desarrollo sigue dos estrategias distintas. Por un lado la síntesis de nuevos materiales con propiedades intrínsecas mejores a las conocidas hasta ahora. Por otro lado, la mezcla de compuestos ya conocidos y el diseño de estructuras complejas, cuyas propiedades son superiores a las de los componentes por separado.

El objetivo principal de este trabajo ha sido el desarrollo y la caracterización de materiales cerámicos con aplicaciones estructurales, para lo cual se han diseñado nuevas estructuras que dan lugar a mecanismos de reforzamiento. Estos mecanismos apartan a los materiales del comportamiento frágil durante la fractura.

Se propusieron materiales que combinaran reforzamiento a escalas microestructural y macroestructural, decidiendo aplicar el diseño de una estructura laminada. La estructura laminada permite combinar ambos niveles de reforzamiento, ya que une a las propiedades de cada una de las capas, la creación de nuevas propiedades surgidas de la combinación de las distintas capas en una única estructura.

En este trabajo se propone el desarrollo de materiales laminados en compuestos de alúmina (Al_2O_3) / YTZP (t-ZrO_2 , estabilizada con 3 %mol. Y_2O_3). Se han utilizado dos composiciones, alúmina con 5 %vol. YTZP (A-5YTZP) y alúmina con 40 %vol. (A-40YTZP), que presentan distintos cambios

volumétricos durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. El reforzamiento a escala microestructural se obtiene por la presencia de YTZP como segunda fase en la matriz de alúmina mientras que el reforzamiento a escala macroestructural se deriva de las tensiones residuales de compresión desarrolladas en las capas externas.

Para procesar las estructuras monolíticas y laminadas se ha desarrollado un nuevo método de procesamiento. Se ha estudiado el proceso de laminación a baja presión y temperatura ambiente para la unión de cintas cerámicas en verde, fabricadas a partir de suspensiones acuosas y utilizando pequeñas adiciones de una emulsión polimérica como aglomerante. La optimización del proceso de laminación ha permitido la obtención de materiales cerámicos, monolíticos y laminados, libres de defectos relacionados con el procesamiento. Las condiciones óptimas de procesamiento implican el uso de cintas con bordes redondeados y humedecidas previamente al prensado, así como la aplicación de una disolución muy diluida del aglomerante en la interfaz entre las cintas y el prensado a presiones relativamente bajas (18 MPa). Para evitar defectos debidos a la sinterización diferencial de las cintas es preciso utilizar cintas con niveles de densidad en verde similares.

Las piezas monolíticas, con composiciones A-5YTZP y A-40YTZP, se sometieron a un extensivo análisis microestructural y mecánico. La observación microscópica así como los resultados obtenidos a partir de ensayos de fractura biaxial y de flexión y de indentación Vickers en la sección transversal, confirmaron la eficacia del nuevo método de procesamiento, ya que en las piezas optimizadas sólo se detectaron los defectos inherentes a los materiales cerámicos. Los ensayos de difracción de neutrones demostraron la ausencia

de tensiones residuales a nivel macroestructural. Se determinaron las tensiones residuales a escala microestructural, causadas por diferencias entre el coeficiente de expansión térmica de las fases constituyentes de los monolíticos.

A partir de ensayos de flexión de probetas con indentaciones y observaciones fractográficas se determinó que la presencia de YTZP en los materiales mejora su comportamiento mecánico debido a la activación de mecanismos de refuerzo. Proporciones superiores de YTZP dan lugar a aumentos mayores de los valores de la tensión de fractura y la tenacidad de fractura y también a comportamiento curva R más pronunciado.

Se diseñaron dos estructuras laminadas (L1 y L2) con distintos niveles de tensiones residuales. Se aplicaron distintos métodos para evaluar la magnitud y distribución de las tensiones residuales presentes en las estructuras laminadas: cálculo por elementos finitos y determinación experimental mediante piezo-espectroscopía de fluorescencia y a partir del tamaño de las grietas producidas mediante indentaciones Vickers. Las tensiones residuales determinadas muestran la presencia del efecto de superficie, es decir, no son constantes y aumentan en función de la profundidad de las capas exteriores hacia la interfaz con las capas sometidas a tensión.

Se ha analizado la influencia de las tensiones residuales en el comportamiento mecánico de los materiales laminados obtenidos. Las tensiones residuales de compresión en las capas externas de las estructuras laminadas aumentan significativamente los valores de tensión de fractura y de tenacidad de fractura. La magnitud de las tensiones residuales afecta directamente a los valores absolutos de estas propiedades, ya que los valores

más altos fueron obtenidos en estructura laminada L2, con los valores de tensiones residuales superiores a los de L1.

Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento curva R observado en estas estructuras laminadas es activado, no sólo por la presencia de las tensiones residuales y el comportamiento curva R de la capa externa, sino, también, por la distribución de las tensiones residuales en la capa externa.

NOTACIONES

a	Semidiagonal de las huellas de indentación
AEF	Análisis por elementos finitos
ATD	Análisis térmico diferencial
B3B	Ensayos de fractura bola sobre tres bolas
c	Radio de la grieta semicircular asociada a una indentación
c_R	Radio inicial de la grieta semicircular en un material sometido a las tensiones residuales
c_0	Radio inicial de la grieta semicircular
c_f	Radio crítico de la grieta semicircular
DT	Densidad teórica
d_{50}	Tamaño medio de grano
E	Módulo de elasticidad
E'	Módulo de elasticidad generalizado
G	Módulo de cizalla
G_c	Velocidad crítica de liberación de energía
G_d	Velocidad crítica de liberación de energía de la interfaz de los materiales laminados
G_p	Velocidad crítica de liberación de energía de las capas en los materiales laminados
H_v	Dureza Vickers
K	Factor de intensidad de tensiones
K_a	Factor de intensidad de tensiones asociado a la tensión aplicada
K_I	Factor de intensidad de tensiones en modo I
K_C	Factor crítico de intensidad de tensiones
K_{IC}	Factor crítico de intensidad de tensiones en modo I
K_{ICAP}	Factor crítico de intensidad de tensiones en modo I aparente
K_r	Factor de intensidad de tensiones asociado a las tensiones residuales alrededor de la grieta de indentación
K_σ	Factor de intensidad de tensiones asociado a las macro-tensiones residuales

MEB	Microscopía electrónica de barrido
P	Carga aplicada
r	Factor de correlación
SENB	Ensayos de flexión de las probetas con entalla recta
T	Temperatura
TG	Análisis termogravimétrico
V	Fracción volumétrica
Y	Factor geométrico adimensional para el cálculo de K_{IC}
Z	Constante adimensional para el cálculo de σ_f

Símbolos griegos

$\alpha_{T_f-T_0}$	Coeficiente de expansión térmica medio entre temperaturas T_f y T_0
α_E	Relación entre las propiedades elásticas de las capas de un material laminado
α_0	Constante numérica de indentación para el cálculo de H
β_0	Constante numérica de indentación para el cálculo de K_C
$\Delta\varepsilon$	Diferencia entre las variaciones dimensionales lineales que experimentarían las capas en una estructura laminada
ε_{hkl}	Deformación unitaria longitudinal en la dirección en la dirección de reflexión hkl
d_{hkl}^0	Espaciado de la red sin tensiones en la dirección de reflexión hkl
γ_0	Energía superficial termodinámica de inicio de la fractura
γ	Energía superficial efectiva de inicio de la fractura
γ_{WOF}	Trabajo de fractura
δ	Constante sin unidades, independiente del material, para el calculo de χ
η_c	Viscosidad
ν	Coeficiente de Poisson

$\Delta\nu_p$	Cambio de la frecuencia de una línea de piezo-espectroscopía de fluorescencia debido a la acción de tensiones
λ	Longitud de la onda
Π_{ij}	Coeficiente piezo-espectroscópico
Π_{UNI}	Valor promedio de Π_{ij}
ρ	Densidad
σ	Tensión
σ_a	Tensión aplicada
σ_f	Tensión de fractura
σ_u	Tensión umbral de fractura
σ_R	Tensión residual
σ_0	Punto de flujo
χ	Constante para el cálculo de K_r

Materiales con comportamiento curva R

K_R	Resistencia a la propagación de la grieta
K_0	K_R inicial
K_∞	Valor constante de K_R en la meseta: tenacidad de fractura del material
$K_{R(C_0)}$	Factor crítico de intensidad de tensiones para cada longitud de grieta c_0 durante el comportamiento curva R
$K_{R(C_f)}$	Factor crítico de intensidad de tensiones para cada longitud de grieta c_f durante el comportamiento curva R
k	Constante asociada al comportamiento curva R
m	Constante asociada al comportamiento curva R
α	Coeficiente que describe el comportamiento curva R
β	Coeficiente que describe el comportamiento curva R

ÍNDICE

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Comportamiento mecánico de los materiales cerámicos	3
1.1.1. Parámetros mecánicos básicos de los materiales frágiles	3
1.1.2. Comportamiento curva R	7
1.2. Los materiales cerámicos en aplicaciones estructurales	8
1.2.1. Materiales monolíticos	10
1.2.1.1. Reforzamiento por mecanismos de corto alcance	12
1.2.1.2. Reforzamiento por mecanismos de largo alcance	13
1.2.1.2.1. <i>Apantallamiento de grieta</i>	14
1.2.1.2.2. <i>Ligamentos resistentes</i>	17
1.2.2. Materiales laminados	19
1.2.2.1. Materiales laminados con tensiones residuales	21
1.2.2.1.1. <i>Materiales laminados con las capas externas sometidas a compresión</i>	23
1.2.2.1.2. <i>Materiales laminados con las capas internas sometidas a compresión</i>	28
1.2.2.2. Materiales laminados con interfaces débiles	32
1.2.2.3. Materiales laminados con láminas de distintas propiedades e interfaces fuertes	36
1.3. Materiales seleccionados para el estudio	41
1.3.1. Alúmina	44
1.3.2. Circona tetragonal policristalina	44
1.3.3. Materiales de alúmina / circona tetragonal policristalina	45
1.4. Procesamiento de los materiales cerámicos	49
1.4.1. Tendencias en el procesamiento de los materiales laminados	50
1.4.2. Influencia del modo de procesamiento en el comportamiento mecánico de los materiales laminados	54
1.5. Análisis del comportamiento mecánico los materiales cerámicos utilizando probetas con indentaciones Vickers	56

1.5.1. Generación de grietas a partir de indentaciones Vickers	56
1.5.2. Determinación de la dureza y la tenacidad	59
1.5.2.1. Dureza Vickers	60
1.5.2.2. Tenacidad de fractura	60
1.5.2.2.1. <i>Determinación de la tenacidad de fractura a partir de la longitud de las grietas de indentación</i>	61
1.5.2.2.2. <i>Determinación de la tenacidad de fractura a partir de ensayos de flexión de probetas con indentaciones</i>	62
1.5.2.3. Análisis del comportamiento curva R	65
1.5.2.4. Efecto de las tensiones residuales constantes en el comportamiento curva R	69

Capítulo 2

2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	73
2.1. Objetivos e hipótesis del trabajo	73
2.2. Metodología de trabajo	75

Capítulo 3

3. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	81
3.1. Procesamiento de los materiales	81
3.1.1. Materias primas y su caracterización	81
3.1.2. Preparación y caracterización de las suspensiones	83
3.1.2.1. Preparación de las suspensiones concentradas	84
3.1.2.2. Caracterización reológica	84
3.1.3. Colaje en cinta	86
3.1.4. Laminación de las cintas por apilamiento	90
3.1.5. Colaje en molde de escayola	91
3.2. Caracterización de los materiales en verde	92
3.2.1. Densidad	92
3.3. Sinterización de los materiales	93
3.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico	94
3.3.2. Dilatometría	94

3.3.3. Sinterización	95
3.4. Caracterización de los materiales sinterizados	95
3.4.1. Densidad y porosidad abierta	95
3.4.2. Identificación y análisis cuantitativo de fases cristalinas	96
3.4.3. Caracterización microestructural	97
3.4.3.1. Preparación de muestras	97
3.4.3.2. Microscopía óptica de luz reflejada	99
3.4.3.3. Microscopía electrónica de barrido	99
3.4.3.4. Tamaño de grano	100
3.4.4. Determinación de las tensiones residuales mediante difracción de neutrones	101
3.4.5. Caracterización mecánica	104
3.4.5.1. Preparación de las probetas	104
3.4.5.2. Propiedades elásticas	105
3.4.5.3. Determinación de la tensión de fractura mediante ensayos bola sobre tres bolas	105
3.4.5.4. Condiciones experimentales para los ensayos de indentación	108
3.4.5.5. Dureza Vickers	109
3.4.5.6. Tensión de fractura en flexión	109
3.4.5.7. Tenacidad de fractura y comportamiento curva R	110
3.4.5.8. Determinación de las tensiones residuales mediante piezo-espectroscopía de fluorescencia	112

Capítulo 4

4. DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO DE FABRICACIÓN DE COMPACTOS CERÁMICOS POR APILAMIENTO DE CINTAS EN VERDE	117
4.1. Procesamiento coloidal de materiales cerámicos	118
4.1.1. Obtención de suspensiones estables	119
4.1.1.1. Polvos de partida	119
4.1.1.2. Estudio reológico de las suspensiones: concentración de defloculante y de aglomerante	121
4.1.1.3. Estudio reológico de las suspensiones: temperatura de trabajo	128

4.1.1.4.	Estudio reológico de las suspensiones: contenido de sólidos	130
4.1.2.	Colaje en cinta de suspensiones	134
4.1.2.1.	Parámetros del colaje en cinta	134
4.1.2.2.	Densidad en verde de las cintas	136
4.2.	Selección de tratamiento térmico	137
4.3.1.	Influencia de la forma y del pretratamiento de las cintas en el comportamiento de las piezas durante el prensado	141
4.3.2.	Selección de la concentración del agente adhesivo	149
4.3.3.	Efecto de la presión	154
4.3.4.	Extensión del proceso a cintas de A-40YTZP	156
4.4.	Procesamiento de los materiales laminados	162
4.4.1.	Defectos debidos al procesamiento de estructuras laminadas	162
4.4.2.	Optimización de los parámetros de procesamiento y estructuras laminadas obtenidas	166
4.4.3.	Caracterización microestructural de los materiales laminados obtenidos	170
4.5.	Consideraciones finales	172

Capítulo 5

5.	EVALUACIÓN DEL NUEVO MÉTODO DE PROCESAMIENTO Y PROPIEDADES DE LOS MATERIALES MONOLÍTICOS DESARROLLADOS	177
5.1.	Evaluación del nuevo método de procesamiento	177
5.1.1.	Ensayos bola sobre tres bolas	179
5.1.2.	Ensayos de indentación Vickers en la zona de interfaz	185
5.1.3.	Determinación del estado de tensiones residuales a los niveles macroestructural y microestructural	187
5.2.	Propiedades de los materiales monolíticos A-5YTZP y A-40YTZP obtenidos	194
5.2.1.	Densidad y tamaño de grano	195
5.2.2.	Propiedades elásticas	197
5.2.3.	Coeficiente de expansión térmica	198
5.2.4.	Dureza	199
5.2.5.	Tensión de fractura en flexión	199

5.2.6. Análisis fractográfico	202
5.2.7. Análisis del comportamiento curva R	206
5.3. Consideraciones finales	212

Capítulo 6

6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES LAMINADOS DESARROLLADOS	217
6.1. Determinación de las tensiones residuales	217
6.1.1. Cálculo de las tensiones residuales por elementos finitos	219
6.1.1.1. Descripción del modelo	219
6.1.1.2. Resultados de la simulación	221
6.1.2. Determinación mediante piezo-espectroscopía de fluorescencia	228
6.1.3. Determinación mediante indentaciones Vickers	229
6.2. Comportamiento mecánico de estructuras laminadas con distintos niveles de tensiones residuales	231
6.2.1. Tensión de fractura en flexión	231
6.2.2. Análisis fractográfico	233
6.2.3. Análisis del comportamiento curva R	237
6.3. Consideraciones finales	246

Capítulo 7

7. CONCLUSIONES	247
------------------------	------------

Capítulo 8

8. BIBLIOGRAFÍA	251
------------------------	------------

Capítulo 1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Comportamiento mecánico de los materiales cerámicos

1.1.1. Parámetros mecánicos básicos de los materiales frágiles

Los valores de tensión a los que rompen una serie de piezas de un material frágil, nominalmente idénticas y bajo iguales condiciones de carga, obedecen a una distribución de tipo Weibull [1], determinada por la distribución de defectos en las piezas y su orientación frente a la carga aplicada. Las diversas teorías de fractura de los materiales cerámicos tienen como objetivo separar la contribución de los defectos presentes en los materiales de la de sus propiedades intrínsecas en los valores de tensión de fractura. De esta separación surge el concepto de tenacidad de fractura, como resistencia del material a la propagación de grietas, determinada por su microestructura e independiente de los defectos particulares presentes en él.

Existen dos aproximaciones básicas para la evaluación y definición de la tenacidad de fractura de materiales frágiles, la aproximación basada en criterios energéticos y la aproximación basada en la evaluación de la distribución de tensiones entorno a un defecto.

El principio energético de Griffith [2] describe el comportamiento frágil de un material y predice que la propagación de una grieta está gobernada por la relación entre la energía almacenada y la energía superficial necesaria para la formación de nuevas superficies. Así, partiendo de los defectos presentes en materiales sometidos a carga, las grietas se propagan para disminuir la energía del sistema mediante la formación de dos nuevas superficies de fractura. La

tensión de fractura (σ_f) de un cuerpo que rompe por la propagación de una grieta de tamaño c , denominada defecto crítico, viene determinada por:

$$\sigma_f = Z \cdot \left(\frac{2 \cdot E' \cdot \gamma_0}{c} \right)^{1/2} \quad (1.1.1)$$

dónde: $E' = E/(1-\nu^2)$, siendo E el módulo de elasticidad del material y ν el coeficiente de Poisson; γ_0 es la energía superficial termodinámica del material y Z es una constante adimensional que depende de la geometría del defecto y del sistema de carga.

En el balance energético propuesto por Griffith [2] se define el parámetro G como energía específica disponible para la fractura o velocidad de liberación de energía. El valor de G en el momento en que se inicia la fractura se conoce como la velocidad crítica de liberación de energía (G_c) y es igual a la energía liberada por unidad de extensión del frente de grieta y por unidad de espesor del cuerpo, que en materiales totalmente frágiles sería igual al doble de su energía superficial termodinámica (γ_0):

$$G_c = 2 \cdot \gamma_0 \quad (1.1.2)$$

Por lo tanto, G_c es una propiedad intrínseca del material que caracteriza la resistencia a la propagación de grietas o tenacidad de fractura del material.

Como señala Davidge [3], la energía superficial de fractura de los materiales reales es superior a la energía superficial termodinámica (γ_0) debido a desviaciones del comportamiento ideal, perfectamente frágil. Por lo tanto, para caracterizar un material, en realidad hay que considerar una energía superficial efectiva de inicio de la fractura (γ_i) que es la suma de la contribución de varios términos. Así, en un material policristalino, además de γ_0 , hay que

considerar el efecto de que las superficies de fractura no sean planas, la deformación inelástica en las zonas adyacentes a las superficies de fractura, el posible agrietamiento subsidiario conectado a la grieta principal y otros fenómenos de difícil cuantificación, como calor o sonido. El valor efectivo está condicionado por el tamaño de grano y el modo de fractura, ya que la energía consumida durante la fractura transgranular es diferente a la energía de la fractura en borde de grano [3, 4]. En definitiva, debido a los numerosos factores que afectan a γ_l es imposible cuantificar de forma teórica su valor en materiales policristalinos y ha de ser determinada experimentalmente.

Posterior a la teoría de Griffith, la aproximación basada en el análisis de la distribución de tensiones entorno a un defecto permite una aproximación diferente en el análisis de la mecánica de fractura. Según esta aproximación, en un material sometido a una tensión aplicada σ_a , las tensiones y las deformaciones en el frente de una grieta de longitud c están relacionadas por un factor de proporcionalidad de carácter universal llamado factor de intensidad de tensiones (K). La figura 1.1. muestra los tres posibles modos de propagación de una grieta en un material. Debido al enlace covalente-iónico altamente direccional en los materiales cerámicos, el modo de fractura más común es el modo I, o de apertura. Para los materiales, que rompen en modo I, se tiene:

$$K_I = Y\sigma_a \cdot c^{1/2} \quad (1.1.3)$$

dónde: K_I es el factor de intensidad de tensiones en modo I, e Y es un factor adimensional, función de la geometría de carga y del tipo de grieta o defecto. La grieta se propaga cuando el factor de intensidad de tensiones alcanza un

valor crítico, K_C , que depende sólo del material. Este valor crítico se define como la tenacidad de fractura del material.

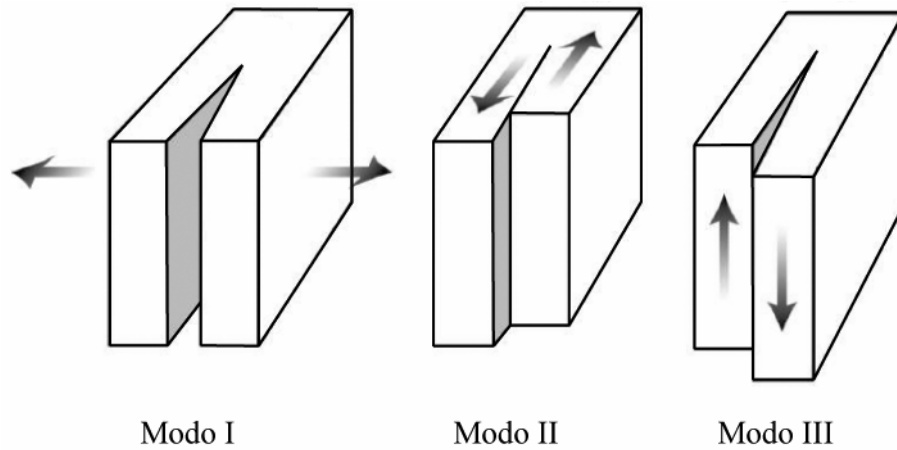


Figura 1.1. Definición de los tres modos de fractura.

Un análisis dimensional, realizado inicialmente por Irwin [5] teniendo en cuenta que la fractura se inicia cuando la tensión aplicada (σ_a) y el factor de intensidad de tensiones (K_I) alcanzan sus valores críticos, σ_f y K_{IC} , permitió establecer una relación de similitud entre las tenacidades de fractura derivadas de los dos criterios de fractura y, por lo tanto, su equivalencia:

$$G_C = \frac{K_{IC}^2}{E'} = 2 \cdot \gamma_I \quad (1.1.4)$$

Por lo tanto, para materiales frágiles, conociendo uno de los parámetros: K_{IC} , G_C , γ_I , es posible calcular los otros dos. Los tres parámetros que evalúan la tenacidad de fractura de los materiales frágiles, K_{IC} , G_C , γ_I , están definidos en el inicio de la propagación de la grieta. Por otra parte, son propiedades intrínsecas de los materiales, que no dependen del sistema de carga ni de la geometría de las grietas.

1.1.2. Comportamiento curva R

En los materiales que se apartan del comportamiento frágil, los parámetros derivados del tratamiento elástico lineal, K_{IC} , G_C , γ_I , dejan de ser propiedades intrínsecas del material, independientes del tamaño de grieta y el sistema de carga. Por lo tanto, es necesario un tratamiento específico de los parámetros de fractura de los materiales.

Una de las propuestas, para tratar el comportamiento no frágil, es extender los principios de la fractura lineal elástica a situaciones en las que la deformación inelástica se acomoda previamente a la fractura y se puede determinar la tenacidad de fractura. El estudio de la variación del factor crítico de intensidad de tensiones con el tamaño de grieta, comportamiento curva R, surge de este planteamiento. Se denomina resistencia a la propagación de la grieta, K_R , el factor crítico de intensidad de tensiones asociado a cada tamaño de grieta.

Como se muestra en la figura 1.2., el factor crítico de intensidad de tensiones aumenta conforme la grieta se propaga en el material hasta que alcanza un valor a partir del cual se mantiene constante. En general, el incremento del factor crítico de intensidad de tensiones al aumentar la longitud de grieta se debe a la formación de una zona de procesos que se va desplazando con la grieta. El punto $K = K_\infty = \text{constante}$, corresponde al desarrollo completo de la zona de procesos, punto a partir del cual su tamaño permanece constante.

El interés en los materiales que presentan el comportamiento curva R reside en que permiten un crecimiento estable de la grieta sin provocar la rotura catastrófica, y por tanto una mejor tolerancia a defectos de fabricación [6, 7]. La

poca tolerancia a los defectos de fabricación es el factor limitante que ha impedido la extensa aplicación de los materiales cerámicos en aplicaciones funcionales y estructurales. Por lo tanto, la necesidad de materiales cerámicos con mayor tolerancia a los defectos ha conducido la búsqueda de nuevos diseños en el campo de los materiales cerámicos.

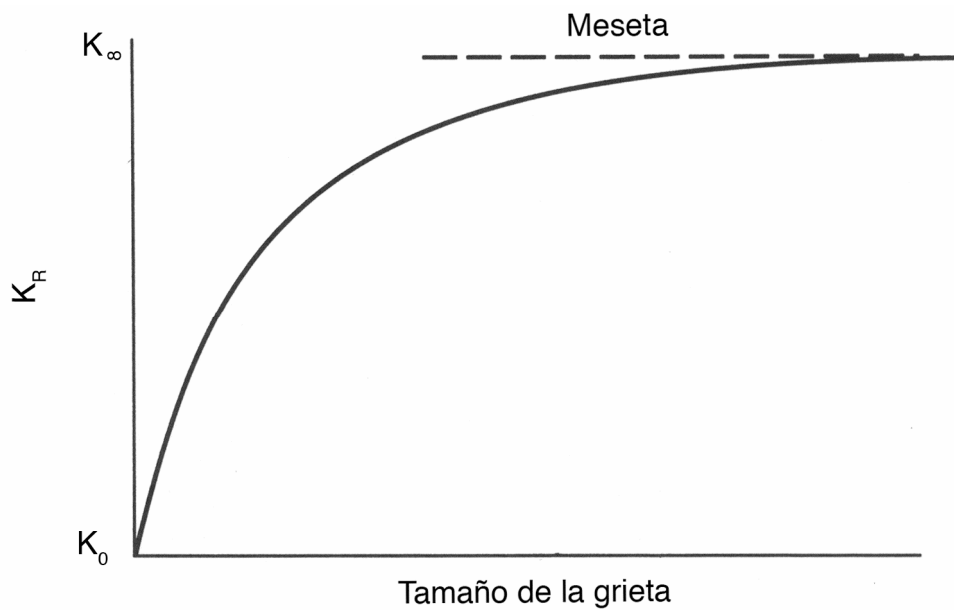


Figura 1.2. Representación esquemática de comportamiento curva R.

1.2. Los materiales cerámicos en aplicaciones estructurales

Las tecnologías actuales requieren desarrollo y procesamiento de nuevos materiales con características y propiedades bien definidas que no pueden ser satisfechas por los materiales tradicionales.

Según su aplicación final y las propiedades requeridas, los nuevos materiales cerámicos (también llamados cerámicas técnicas) se dividen en dos grandes grupos:

- Materiales cerámicos funcionales

- Materiales cerámicos estructurales

Los materiales cerámicos funcionales son componentes cerámicos cuya aplicación se basa en sus propiedades dieléctricas, semiconductoras, superconductoras, magnéticas, ópticas ... etc, mientras que los materiales cerámicos estructurales están diseñados para soportar esfuerzos termomecánicos es decir para aplicaciones estructurales. El desarrollo de materiales estructurales es en lo que se centra la atención de esta tesis.

El interés en el uso estructural de los materiales cerámicos se debe a su estabilidad termodinámica, elevada dureza (mantenida a altas temperaturas) y buena resistencia a abrasión y la corrosión. Sin embargo los bajos valores de tenacidad, tensión de fractura y reproducibilidad de las cerámicas tradicionales limitan su uso en aplicaciones estructurales.

La mejora de las propiedades mecánicas se ha abordado mediante dos vías. Por un lado mejorando las técnicas de procesamiento [8], de modo que se reduzca la frecuencia y el tamaño de los defectos. A tal efecto emergieron los materiales cerámicos con altos valores de tensión de fractura, pero estos materiales no han logrado cumplir con todas expectativas y requisitos de la industria ya que eliminación total de los defectos a nivel industrial es imposible.

Por otro lado, se ha estudiado el diseño de materiales nuevos con composiciones distintas o con combinación de distintas fases, de modo que el comportamiento mecánico sea mejor. En este contexto surgieron los materiales cerámicos avanzados, en los que una distribución de segundas fases en una matriz o arquitecturas con diferentes composiciones y morfologías, dan lugar a la generación de fenómenos de reforzamiento. Al aplicar esta nueva estrategia se consiguió minimizar los principales inconvenientes de los materiales

cerámicos en aplicaciones estructurales, es decir, su inherente fragilidad y la falta de fiabilidad asociada al comportamiento frágil durante la fractura.

Los materiales cerámicos compuestos pueden estar formados por una dispersión de fases secundarias (fibras, plaquetas o partículas) en una matriz (materiales monolíticos) [9, 10], o por una distribución direccional de las distintas fases dando lugar a los laminados (recubrimientos, multicapas y función gradiente) [11-15]. Los primeros pueden considerarse isótropos a nivel macroscópico y el reforzamiento tiene lugar a nivel microestructural, mientras que los segundos son anisótropos y los mecanismos de reforzamiento tienen lugar tanto a nivel microestructural como a nivel macroestructural. En el caso de estructuras laminadas, la distribución y el espesor de las capas de diferentes composiciones y/o la fortaleza de unión entre capas son determinantes.

Atendiendo a esta clasificación se hará una descripción de cada grupo de los materiales.

1.2.1. Materiales monolíticos

En las estructuras monolíticas (bifásicas en general), la fase dispersa puede activar los mecanismos de refuerzo debido a las posibles diferencias entre las propiedades, coeficiente de expansión térmica, modulo elástico, tenacidad, forma y tamaño de grano ... etc. de la fase dispersa y la matriz [10, 16] o por transformación de fases [17]. Estos mecanismos producen el aumento de la tenacidad de fractura del material al disipar parte de la energía asociada a la grieta que se proponga. A este grupo de materiales también se

unen los materiales monofásicos que presentan anisotropía de expansión térmica, como es la alúmina o el titanato de aluminio [7, 18].

Dependiendo del tipo de mecanismo de reforzamiento activado se pueden hacer varias clasificaciones de los mismos atendiendo al tipo de interacción existente entre la microestructura y la grieta y al radio de acción del mecanismo [19, 20]. Generalmente se destacan dos grupos principales de mecanismos de refuerzo:

1. Mecanismos de corto alcance.
2. Mecanismos de largo alcance.

El primer grupo de mecanismos engloba a aquéllos que presentan el radio de acción del mecanismo menor o del mismo orden que la microestructura del material. Mientras el segundo grupo engloba a los mecanismos que presentan los radios de acción superiores.

En la práctica suele haber más de un mecanismo de aumento de la tenacidad presente. Además, en algunos casos, la interacción entre mecanismos es beneficiosa de forma que de un modo sinérgico la tenacidad total es mayor que la suma de los incrementos de la tenacidad individuales [21]. Las interacciones entre dos o más mecanismos son desconocidas por el momento salvo en casos muy concretos [22].

Atendiendo a la clasificación, haremos una breve descripción de cada grupo de los diferentes mecanismos de reforzamiento microestructurales, prestando especial atención a los materiales de alúmina y ZrO_2 , dado que son el objetivo de este trabajo.

1.2.1.1. Reforzamiento por mecanismos de corto alcance

Los mecanismos de corto alcance dan lugar un aumento de la tenacidad de fractura como consecuencia de la interacción del frente de grieta con la microestructura [19]. Se dividen dos tipos principales: el anclado del frente de grieta y la deflexión del plano de grieta.

El anclado del frente de grieta consiste en el frenado del avance de la grieta en varios puntos por la presencia de segundas fases o heterogeneidades en la matriz. La porción de frente de grieta no atrapada continua su avance, por lo que es necesaria una mayor tensión para su propagación. Según Faber [23], el aumento de tenacidad de fractura producido por este mecanismo depende de la fracción volumétrica de obstáculos presentes, de su forma y tenacidad.

La deflexión del plano de grieta consiste en el cambio de la dirección de propagación de la grieta durante su avance. Como resultado se forman superficies rugosas, a diferencia de las superficies de fractura planas típicas de los vidrios. Cuanto más tortuoso es el camino de la fractura mayor es el

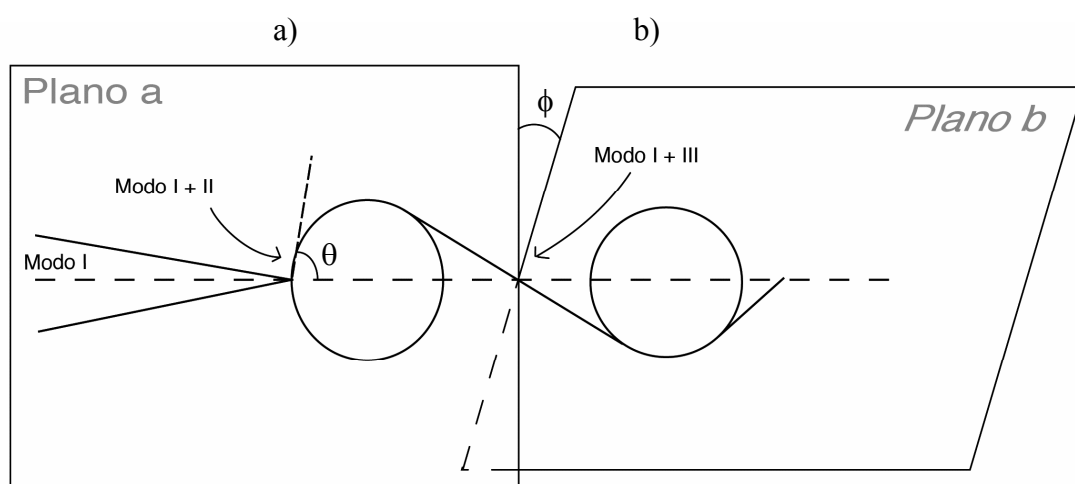


Figura 1.3. Esquema del mecanismo de deflexión:

- a) Deflexión de la grieta
- b) Giro de la grieta

aumento de tenacidad [20]. En la figura 1.3. se esquematiza el mecanismo basado en la deflexión del plano de grieta. La grieta empieza su apertura en modo I, aumentando la contribución del modo II a medida que se desvía en un ángulo θ . Posteriormente la grieta puede sufrir un giro con un determinado ángulo ϕ , siendo la fractura con combinación de los modos I y III [24]. Como resultado de la deflexión del plano de la grieta desde el plano perpendicular a la tensión aplicada resulta en un aumento del factor de intensidad de tensiones necesario para que la grieta siga propagando. Como en el caso de anclado del frente de grieta, los cambios en la dirección de la grieta pueden ser causados por segundas fases o regiones heterogéneas, difíciles de romper. En los materiales compuestos de matriz y fase secundaria, la desviación de la grieta es determinada por las características de la interfaz entre ambas, en particular, de la presencia de tensiones residuales a nivel microestructural.

El mecanismo de deflexión de la grieta es dependiente de la geometría y fracción volumétrica de las partículas deflectantes, pero es independiente del tamaño de las mismas [25].

1.2.1.2. Reforzamiento por mecanismos de largo alcance

Las interacciones de largo alcance son consecuencia de los procesos que ocurren alrededor del frente de grieta y en la estela de la misma. Los mecanismos de largo alcance se dividen en dos grupos principales: apantallamiento de grieta y ligamentos resistentes.

1.2.1.2.1. Apantallamiento de grieta

Estos mecanismos son debidos a modificaciones de la microestructura que producen tensiones de compresión alrededor de la grieta.

En general, las modificaciones microestructurales irreversibles dan lugar a un aumento de volumen en el frente y estela de la grieta. Estas modificaciones ocurren por efecto del campo de tensiones asociado a la grieta, dando lugar a la formación de una zona de procesos, que engloba la región alrededor de grieta [17, 21, 26-31].

El ejemplo más significativo de refuerzo por transformaciones de fase es la transformación martensítica de circonita tetragonal a monoclinica que es acompañado con una expansión volumétrica de 3-5 % [32]. El funcionamiento básico de este mecanismo se refleja en la figura 1.4. Inicialmente las partículas de circonita se encuentran en un estado metaestable (fase tetragonal), constreñidas por la matriz elástica. El campo de tensiones existente en el frente de la grieta puede relajar las tensiones ejercidas por la matriz sobre las partículas, y como consecuencia, éstas se transforman a la forma monoclinica, estable a baja temperatura. Para que este reforzamiento sea eficaz, las partículas de circonita tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) tienen que mantenerse de manera metaestable a la temperatura de trabajo dentro de la matriz considerada, lo cual requiere un control estricto de la microestructura para que el tamaño de las partículas no sobrepase un valor crítico [33, 34]. Con el fin de desarrollar microestructuras en las que se produzca este mecanismo, que genera unos aumentos de tenacidad elevados, se han realizado grandes esfuerzos en los últimos 30 años para entender las variables involucradas en este tipo de reforzamiento [26-28, 30, 32, 33].

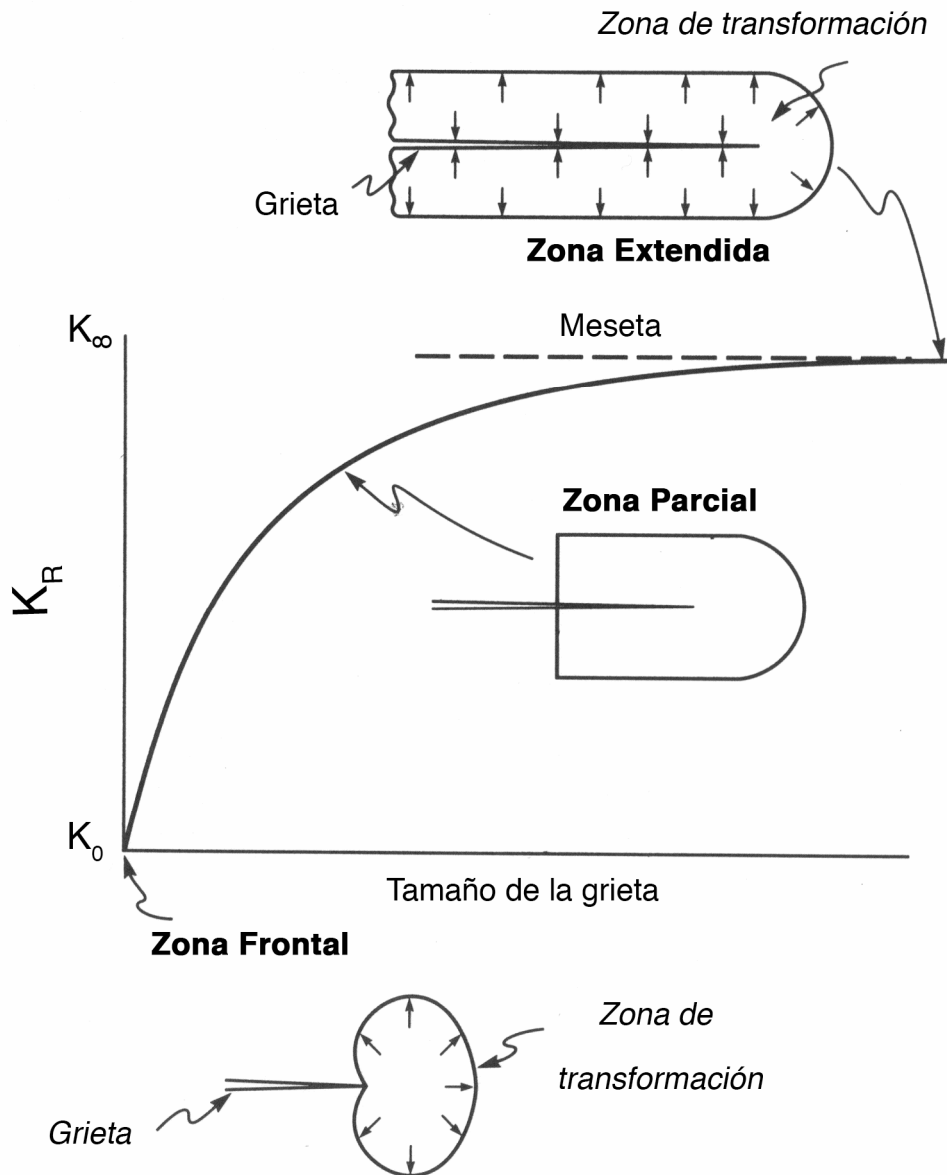


Figura 1.4. Funcionamiento básico de mecanismo de reforzamiento basado en la transformación martensítica de la zircona.

El segundo tipo de reforzamiento por apantallamiento de grieta, es debido a la formación de microgrietas en la microestructura [21, 31, 35], debido a la interacción del campo de tensiones de la grieta principal con tensiones residuales presentes en el material. Estas tensiones se deben a diferencias entre los cambios volumétricos experimentados por la fase dispersa y la matriz

durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Para que este mecanismo de reforzamiento sea efectivo es preciso un control estricto de la microestructura, de forma que no se produzca el agrietamiento generalizado del material durante su fabricación.

El aumento de tenacidad por la formación de microgrietas formadas durante de la propagación de la grieta se debe a tres razones. En primer lugar, la formación de las microgrietas supone un consumo adicional de energía superficial de fractura. En segundo, al formarse las microgrietas, se produce una expansión volumétrica que origina una compresión sobre la grieta que se propaga (similar al reforzamiento debido de una transformación martensítica alrededor de una grieta). La tercera causa es la reducción del módulo elástico (E) en la zona de microgrietas, lo cual implica que será una zona más deformable que el resto del material y con una mayor capacidad de disipar la energía [31].

Volviendo al caso de la transformación martensítica de circonia, si los granos son suficientemente grandes, las tensiones ejercidas por la matriz no pueden retener las partículas en la fase tetragonal y durante el enfriamiento ($T \approx 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) se produce la transformación a la fase monoclinica, con el incremento de volumen asociado. Como consecuencia se produce la formación de microgrietas, que, si su contenido en volumen es controlable pueden reforzar el material [29].

En cerámicas no transformables las microgrietas se pueden generar en el material después de un tratamiento térmico debido a la diferencia de contracción entre las distintas fases durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización, o bien por la anisotropía si material es

monofásico [36]. Dependiendo de las tensiones residuales a nivel microestructural, se pueden generar microgrietas circulares (las partículas de segundas fases están en tensión) y microgrietas radiales (las partículas de segundas fases están en compresión). El reforzamiento debido a las grietas radiales puede estar acompañado por otro mecanismo de reforzamiento llamado ramificación de la grieta principal [31]. Si estas bifurcaciones son suficientemente largas, el desplazamiento asociado con su apertura puede proporcionar un reforzamiento, al igual que en las microgrietas.

1.2.1.2.2. Ligamentos resistentes

La tenacidad del material puede aumentar mediante las ligaduras en los labios de la grieta en forma de asperezas enganchadas, granos rotos o granos alargados solo parcialmente arrancados que, al ser sometidos a carga, actúan restringiendo la apertura de la grieta [7, 16, 37]. Por lo tanto, se produce una disipación de energía adicional para la separación de las superficies de fractura.

En la figura 1.5. se muestra el funcionamiento de los mecanismos de formación de ligamentos que actúan restringiendo la apertura de la grieta. Como ligamientos pueden funcionar granos de segundas fases y los propios granos de material cerámico que no se han roto y siguen conectando los labios de la grieta. Varios estudios, realizados con alúmina, ponen de manifiesto los mecanismos de reforzamiento por granos y afirman que la interacción de estas ligaduras es mayor cuanto mayor es el tamaño de grano medio [7, 10, 38]. Este método es efectivo durante la propagación de la grieta, pero se produce a coste de un descenso de la resistencia a la fractura para pequeños defectos.

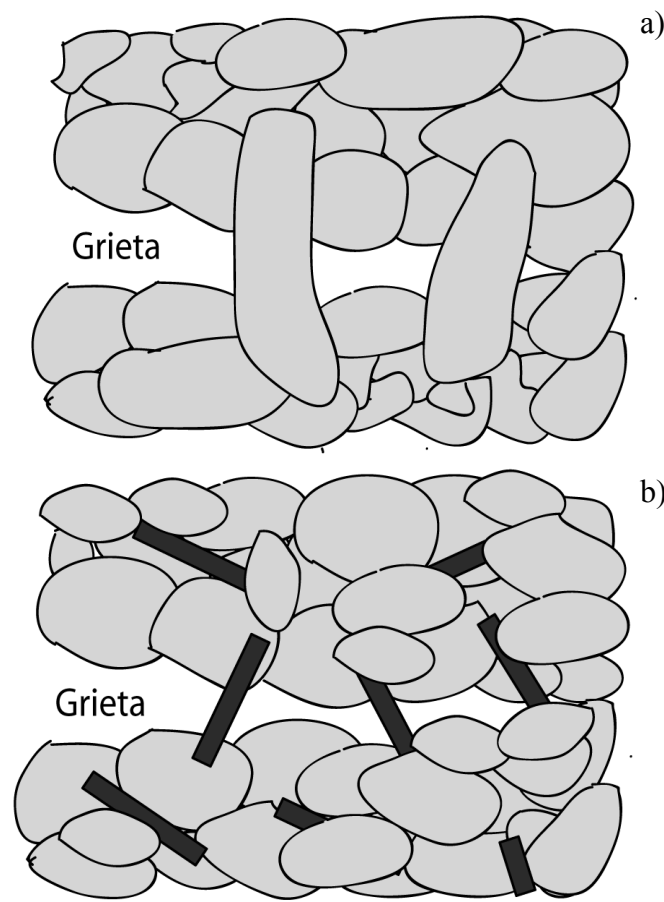


Figura 1.5. Mecanismos de reforzamiento microestructural basados en los ligamentos resistentes:

- a) Granos de mayor tamaño.
- b) Presencia de segundas fases.

En la tabla 1.1. se muestra el resumen de los mecanismos de refuerzo microestructurales, operativos durante la propagación de la grietas en materiales cerámicos. Los mecanismos se evalúan en función de los valores máximos del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{∞}) alcanzados y por su capacidad para activar el comportamiento curva R.

Los mecanismos de reforzamiento de largo alcance causan la aparición del comportamiento curva R, ya que como se muestra en el ejemplo de la figura 1.4., la zona de los procesos que actúan sobre la superficie de la grieta aumenta con la prolongación de la grieta. Lo que resulta en un incremento de la tenacidad de fractura de material (K_C) en función de la longitud de la grieta

(comportamiento curva R). Como desventajas de mecanismos de reforzamiento de largo alcance se puede mencionar su fuerte dependencia de la microestructura y temperatura de servicio.

Los mecanismos de reforzamiento de corto alcance no presentan la posibilidad de activar comportamiento curva R, pero en los casos en los que no tienen su origen en las tensiones residuales, son operativos en un amplio margen de microestructuras y temperaturas de servicio.

Mecanismo	K_{∞} (MPa·m ^{1/2})	Curva R
Corto alcance		
• Anclado de grieta	2-4	No
• Deflexión de grieta	2-4	No
Largo alcance		
• Apantallamiento		
Transformación	15-20	Si
Microagrietamiento	5	Si
• Ligamentos resistentes	5-30	Si

Tabla 1.1. Mecanismos de refuerzo a nivel microestructural.

1.2.2. Materiales laminados

Los materiales cerámicos se han considerado habitualmente materiales isótropos para su estudio a escala macroscópica. Por el contrario, los materiales laminados deben de tratarse como materiales anisótropos a escala macroscópica y precisamente es su carácter anisótropo el que marcará su comportamiento estructural y funcional. Por ejemplo el comportamiento mecánico es función de la orientación de las laminas frente la carga aplicada. A continuación, salvo que se indique lo contrario, se va tratar de propiedades

determinadas en ensayos en los que la dirección de la carga es perpendicular a la orientación de las capas.

Como consecuencia de la posibilidad que ofrecen de combinar los mecanismos de reforzamiento a dos niveles (microestructural y macroestructural) los materiales cerámicos laminados han sido y son un gran campo de estudio y desarrollo tanto en aplicaciones estructurales como funcionales [11-15].

El diseño y fabricación de microarquitecturas laminadas permite la obtención de materiales con comportamientos mecánicos superiores a los obtenidos por los monolíticos. La utilización de estructuras laminadas como sistema de reforzamiento de los materiales cerámicos ha sido copiada de la propia naturaleza [39]. Por ejemplo, en el caso de las conchas de los moluscos, la naturaleza ha diseñado estructuras laminadas para incrementar la resistencia a la fractura de los materiales. Las conchas marinas están compuestas de capas de cristales de aragonito (CaCO_3), de unas 5 μm , unidas entre si por una película nanométrica de proteínas [40]. Como resultado de esta estructura laminar, la tenacidad de fractura (K_{IC}) y la tensión de fractura (σ_f) del material aumentan 10 veces con respecto al monocristal de aragonito (CaCO_3).

El hecho de que las propiedades mecánicas mejoren en los materiales laminados se debe a varios mecanismos, que se pueden dividir en tres campos principales:

1. La generación de tensiones residuales entre las capas constituyentes.
2. La presencia de interfaces débiles entre las capas constituyentes.
3. Distintas propiedades mecánicas de las capas constituyentes.

Teniendo en cuenta el gran número de trabajos existentes sobre sistemas laminados estructurales, la revisión de los mismos se va efectuar según los tres campos principales mencionados anteriormente, prestando mayor atención a los materiales con tensiones residuales, dado que son el objeto de este trabajo.

1.2.2.1. Materiales laminados con tensiones residuales

Una gran familia de materiales cerámicos se basa en la posibilidad de generación de tensiones residuales entre las capas por diferencias en los cambios volumétricos experimentados por las capas constituyentes durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Los cambios volumétricos pueden ser causados por diferencias de los coeficientes de expansión térmica entre las capas o por transformaciones cristalográficas de alguna de las fases presentes en las láminas.

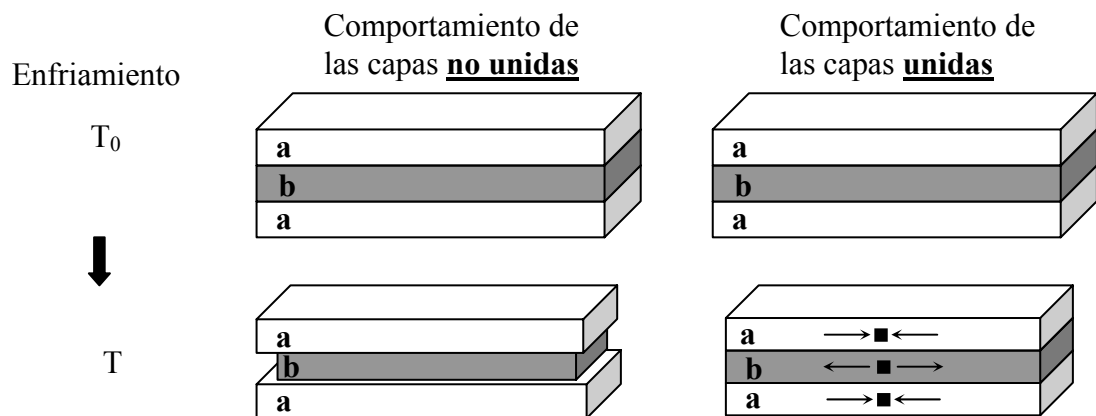


Figura 1.6. Generación de tensiones residuales es un sistema simétrico de dos materiales que experimentan distintos cambios volumétricos durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización.

En la figura 1.6. se representa la generación de tensiones residuales en un sistema simétrico de dos materiales. A alta temperatura las capas se encuentran unidas entre si y sin tensiones ya que éstas se relajan por transporte de masa. Al enfriar, cuando se alcanza la temperatura, T_0 , a la que dejan de actuar los mecanismos de transporte de masa, no pueden relajarse las tensiones derivadas de cambios dimensionales diferentes. Como resultado las capas que experimentarían mayor contracción estarán sometidas a tracción, mientras que las otras estarán sometidas a compresión. La magnitud de las tensiones residuales generadas por el cambio volumétrico al enfriar depende de éste, las propiedades elásticas de las capas (módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson para materiales homogéneos e isótropos) y del espesor relativo de las capas en el sistema. Por lo tanto, utilizando el modelo simple de la figura 1.6. las tensiones residuales en un sistema de tres capas de distintos materiales **a** y **b** serían [13]:

$$\sigma_{Ra} = -\frac{\Delta\epsilon E'_a}{1 + \frac{E'_a n_a t_a}{E'_b n_b t_b}} \quad (1.2.1)$$

$$\sigma_{Rb} = -\sigma_{Ra} \frac{n_a t_a}{n_b t_b} \quad (1.2.2)$$

donde: $n_{a,b}$, $t_{a,b}$ son el número de capas y el espesor de cada composición, respectivamente. $\Delta\epsilon$ es la diferencia entre las variaciones dimensionales lineales que experimentarían las capas si estuvieran libres. En el caso de un sistema en el que no se produzcan variaciones dimensionales debido a transformaciones o reacciones, $\Delta\epsilon$ viene determinado por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica y el incremento de temperatura desde T_0 hasta temperatura de uso T_f :

$$\Delta \varepsilon = \int_{T_f}^{T_p} (\alpha_b - \alpha_a) dT \quad (1.2.3)$$

y $E'_{a,b}$ es el módulo de elasticidad reducido:

$$E'_i = \frac{E_i}{1 - \nu_i} \quad (1.2.4)$$

donde E_i y ν son el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson.

El reforzamiento de materiales laminados con tensiones residuales es fuertemente dependiente de la temperatura. Si las tensiones generadas se deben a diferencias entre coeficientes de expansión térmica, el grado de reforzamiento desaparece cuando las temperaturas de uso del material se acercan a la temperatura T_0 . En el caso de tensiones inducidas por cambio de volumen asociado a una transformación de fase, el reforzamiento desaparece cuando la temperatura de uso es igual o superior a la temperatura de dicha transformación.

Dependiendo de la distribución de las capas en el sistema laminado (figura 1.6.), las tensiones residuales generadas en las capas activan distintos procesos de reforzamiento dependiendo de si están a tracción o a compresión. Los materiales con tensiones residuales requieren un cuidadoso diseño para evitar los defectos estructurales causados por las mismas tensiones residuales.

1.2.2.1.1. Materiales laminados con las capas externas sometidas a compresión

Los diseños laminados en los que las capas externas están sometidas a compresión resultan en un aumento de la tensión de rotura (σ_f), tenacidad aparente (K_{ICAP}) y comportamiento curva R del sistema [13, 41-49].

El primer trabajo sobre materiales cerámicos con tensiones residuales de compresión en las capas externas para mejorar las propiedades mecánicas fue publicado por Brubaker y Russell en el año 1967 [50]. Dichos autores utilizaban un sistema de dos capas con distintas composiciones, no descritas en el trabajo. Las tensiones residuales eran causadas por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica. Como consecuencia de las tensiones residuales de compresión formadas en la superficie de las muestras observaron un aumento en la resistencia al impacto.

Chartier y col. [13, 41] fabricaron unos materiales laminados (hasta 21 capas de 100-300 μm) con distintos niveles (0-10 %vol.) de ZrO_2 sin estabilizar en la matriz de Al_2O_3 . El control en el tamaño de grano de la ZrO_2 permitía mantener su forma tetragonal a temperatura ambiente y obtener el reforzamiento microestructural por transformación martensítica en el frente de la grieta, mientras que el reforzamiento macroestructural se debía a las tensiones residuales de compresión en la capa exterior debido a las diferencias entre los coeficientes de expansión de las capas. Los valores máximos de tenacidad aparente de hasta $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, y de tensión de fractura de hasta 560 MPa, fueron obtenidos combinando laminas externas de Al_2O_3 con 5 %vol. ZrO_2 e internas de Al_2O_3 con 10 %vol. ZrO_2 . Teniendo en cuenta que la capa con más alto nivel de ZrO_2 (reforzamiento microestructural) presentaba los valores de $K_{ICAP} = 5.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $\sigma_f = 444 \text{ MPa}$, el incremento de tenacidad aparente debido a la estructura laminada es muy significativo.

Trabajando con el mismo sistema Al_2O_3 / ZrO_2 pero generando las diferencias entre los cambios volumétricos por transformación martensítica $t \rightarrow m$ de la circonita y con distintas distribuciones de capas, Chartier y col. [42]

obtuvieron valores de σ_f y K_{ICAP} en rangos parecidos, es decir entre 1.5 y 2 veces superiores a las de los materiales constituyentes de las capas.

Basados en el mismo concepto de obtención de cambios volumétricos por transformación de la circonita, Virkar y col. [43, 44] obtuvieron un sistema trilaminado con la capa central formada por Al_2O_3 / YTZP (donde YTZP es circonita tetragonal policristalina estabilizada con un 3 %mol. de Y_2O_3) y con las capas externas formadas por Al_2O_3 / ZrO_2 (circonita sin estabilizar). Durante el enfriamiento tras la sinterización, la circonita de la capa central continúa estabilizada en forma tetragonal, mientras que en las capas externas se transforman completamente a la fase monoclinica. Este cambio volumétrico provoca la aparición de tensiones residuales de compresión hasta 400 MPa en las capas externas y como consecuencia se obtuvieron aumentos de la tensión de fractura y de la tenacidad de fractura frente las de materiales monolíticos de las mismas composiciones de partida que las utilizadas en estructuras laminadas. Es interesante mencionar que en este sistema, donde las tensiones residuales se obtuvieron por transformación de fases, el envejecimiento a alta temperatura (>900 °C) no supuso la degradación de las propiedades a temperatura ambiente.

Laksminarayanan y col. [45] observaron, para el mismo sistema desarrollado por Virkar [43, 44], una fuerte dependencia del refuerzo con el tamaño de grieta. Las tensiones residuales de compresión (≈ 500 MPa) en la capa externa con el espesor de 1 mm resultaron en un aumento de la tenacidad de fractura por un factor de 7.5 para defectos planos de tamaño menor que el espesor de la capa externa. Dichos autores afirman que este

sistema, con la compresión de las capas externas, es muy efectivo para desarrollar resistencia a los defectos de superficie.

Sbaizero y Lucchini [46, 47] obtuvieron materiales en los que las tensiones residuales eran causadas por la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica. Como se muestra en la figura 1.7.a, el material estaba formado por 3 capas de distinto espesor y con varios niveles de alúmina e YTZP. Las tensiones residuales en la capa central (sometida a tracción) causaban la aparición de defectos tipo grietas transversales. La posterior modificación de la estructura laminada (disminución de las tensiones residuales

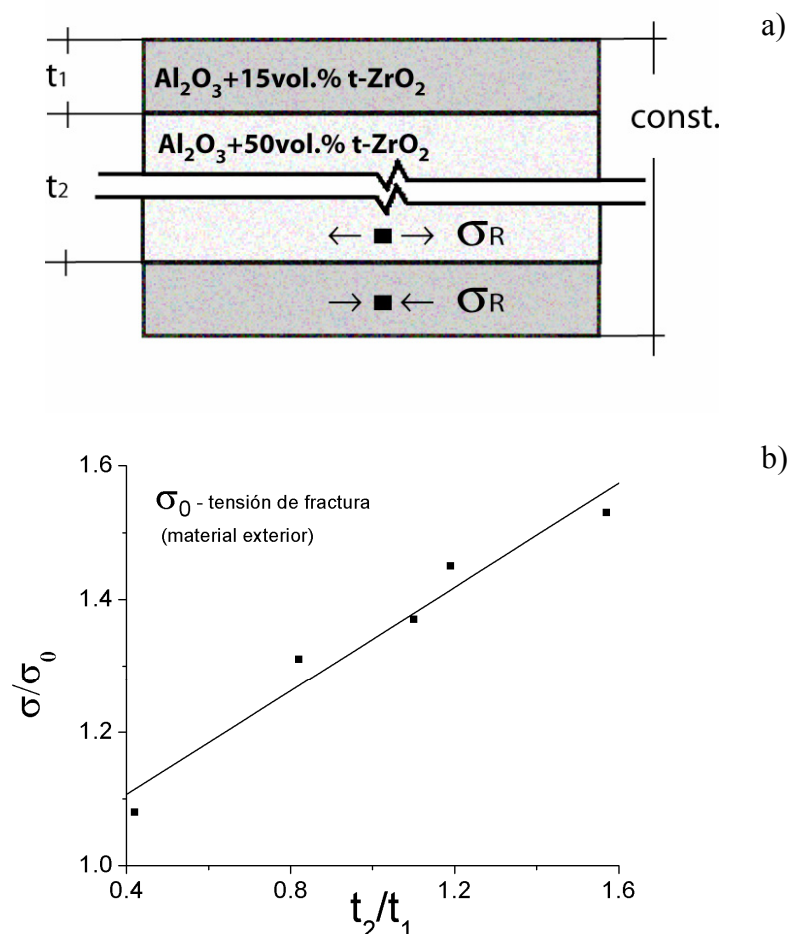


Figura 1.7. Influencia de las tensiones residuales de compresión en la capa externa de una estructura laminada sobre el comportamiento mecánico según Sbaizero y Lucchini [46, 47].

a) Estructura del laminado utilizado en el estudio.

b) Tendencia del incremento de los valores de tensión de fractura.

en la capa central) permitió obtener materiales laminados sin este tipo de defectos. El análisis de los resultados obtenidos mostró el incremento de tensión de fractura con el aumento del espesor de la capa central (espesor total del sistema fijo) tal como se muestra en el figura 1.7.b. Este resultado confirmó la eficacia de las tensiones residuales (de compresión) en superficie para aumentar los valores de tensión de fractura.

Green y col. [48, 49] estudiaron el sistema de Al_2O_3 / Ce-TZP (Ce-TZP es circona tetragonal policristalina estabilizada con CeO_2), donde las tensiones residuales son causadas por la diferencia entre los coeficientes de expansión

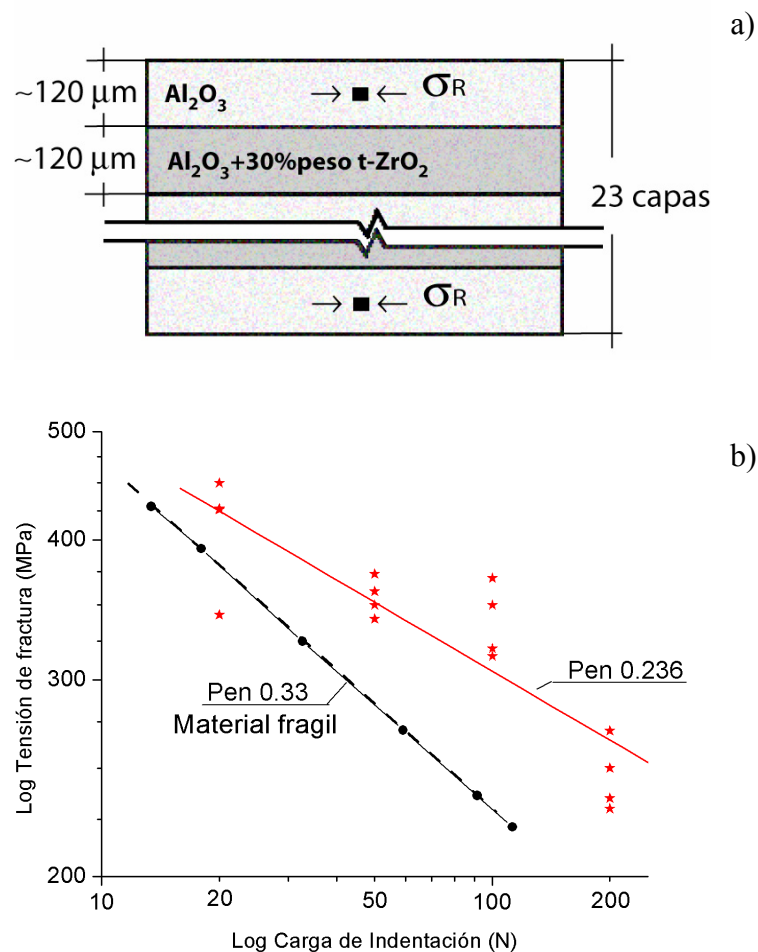


Figura 1.8. Influencia de las tensiones residuales de compresión en la capa externa de una estructura laminada sobre el comportamiento mecánico según Green y col. [48, 49].

a) Estructura de laminado tipo multicapa utilizado en el estudio.

b) Comportamiento curva R observado.

térmica. Para el estudio se utilizaron materiales laminados con un número máximo de 23 capas (espesor de capas ≈ 150 y ≈ 300 μm) y con varios contenidos en Ce-TZP (figura 1.8.a). Los resultados, obtenidos a partir de los ensayos de flexión de las probetas con indentaciones (figura 1.8.b), demostraron un aumento de la resistencia de propagación de las grietas (comportamiento curva R) y un incremento de la tensión de fractura. El mayor incremento de tenacidad de fractura fue obtenido con las indentaciones a bajas cargas (<100 N), mientras que se observó un descenso de la tenacidad de fractura para cargas de ≈ 200 N. Este comportamiento fue explicado por la propagación de la grieta de indentación a través de la capa interna sometida a tracción. Como solución a este descenso propusieron el diseño de un sistema laminado con las capas externas sometidas a tensiones residuales mayores, lo que resultaría en la insensibilidad total a las indentaciones (defectos superficiales).

Los resultados de los diferentes autores demuestran de manera concluyente la eficacia del diseño de laminados con tensiones residuales de compresión en las capas externas para obtener aumentos de la tensión de fractura y comportamiento curva R. Sin embargo, no existe ningún estudio sistemático que analice el origen del comportamiento curva R y la influencia de la magnitud de tensiones residuales en este comportamiento.

1.2.2.1.2. Materiales laminados con las capas internas sometidas a compresión

En general, los materiales con capas internas sometidas a compresión son materiales que presentan capas finas internas (**b**) alternadas con capas

gruesas externas (**a**). Tras el enfriamiento, desde la temperatura de fabricación, las capas finas quedan sometidas a compresión, mientras que las capas gruesas quedan sometidas a tracción [51-57]. Al ser la diferencia de espesores grande se puede considerar que:

$$t_a \gg t_b \quad (1.2.5)$$

ante lo cual:

$$\frac{t_b}{t_a} \rightarrow 0 \quad (1.2.6)$$

De este modo en las ecuaciones (1.2.1) y (1.2.2) se puede sustituir $t_b/t_a = 0$ obteniéndose que para las capas gruesas, sometidas a tracción $\sigma_{Ra} \rightarrow 0$ y para las capas finas, sometidas a compresión $\sigma_{Rb} \rightarrow \Delta \varepsilon E'_b$.

La presencia de estas capas finas sometidas a compresión puede inducir diferentes mecanismos de reforzamiento que actúan sobre el avance de la grieta, estos son la deflexión de la grieta, la bifurcación de grieta y la tensión umbral de rotura. Por su parte la tensión residual asociada a las capas gruesas es tan pequeña en esta distribución de capas, que su influencia en el comportamiento mecánico de los materiales se considera despreciable.

Sarkar y col. [51] estudiaron la deflexión de grieta en laminados de Al_2O_3 / YTZP con el mismo espesor de capas, en los que las capas de alúmina se encuentran a compresión y las de YTZP en tracción. En este sistema, una grieta inclinada tiende a moverse de forma que se alinea paralelamente a la dirección de las tensiones de compresión y transversalmente a los esfuerzos de tracción, pero la influencia de la magnitud de las tensiones residuales no ha sido investigada.

Moya y col. [58] observaron la superficie de fractura ondulante en un sistema multicapa con capas del mismo espesor y con las tensiones residuales

debidas a la transformación de la circona. Justificaron este comportamiento como consecuencia del estado de tensiones tracción-compresión de las capas.

La bifurcación de grieta es un mecanismo de reforzamiento en el cual la grieta es conducida a lo largo de la capa sometida a compresión. La bifurcación fue descrita por primera vez por Oechsner y col. [52] que mostraron cómo pequeñas capas de alúmina, sometidas a grandes tensiones de compresión, hacen que la grieta de fractura (que avanza en la dirección normal al plano definido por las capas) divida su trayectoria en dos caminos simétricos, tal y como se esquematiza en la figura 1.9.a.

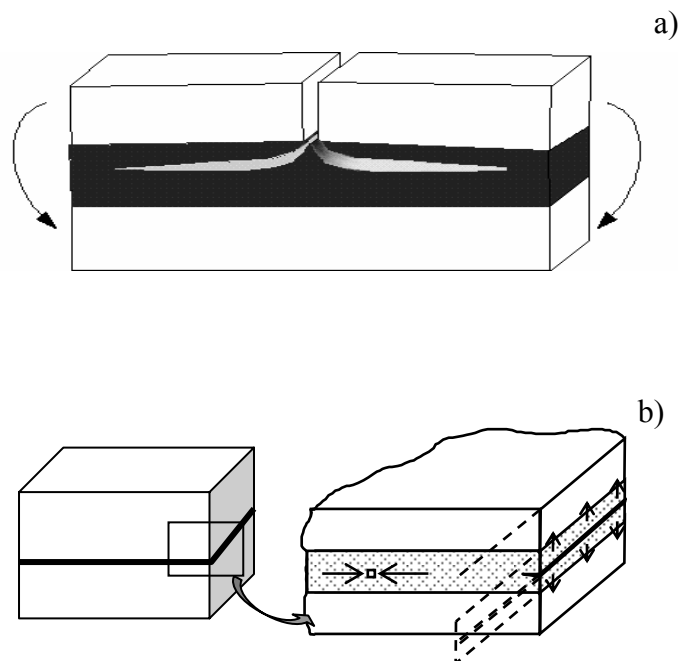


Figura 1.9. Los fenómenos asociados con elevadas tensiones residuales en las capas internas sometidas a compresión:

- a) Bifurcación de la grieta.
- b) Formación de la grieta de borde.

La bifurcación de grieta se distingue claramente de la deflexión al analizar las superficies de fractura. Cuando actúa el mecanismo de deflexión, se produce un cambio de dirección en la grieta al alcanzar la interfaz y se observa un

cambio de 90° en la dirección de la grieta. Por su parte en la bifurcación las grietas son conducidas a través del plano medio de la capa sometida a compresión. Finalmente se observa un típico sistema de *montaña y valle* asociado en las superficies de fractura.

El fenómeno de bifurcación de grieta ha sido asociado a otro fenómeno no deseado, denominado como *grieta de borde* y descrito con anterioridad por Ho y col. [53]. Tal y como ilustra la figura 1.9.b, en la superficie libre de una capa sometida a compresión biaxial, se genera una tensión residual en la dirección perpendicular a la de las capas. Esta tensión presenta un valor máximo a lo largo de la línea central de la capa a compresión, con una magnitud igual a la compresión en el interior de la capa (dada por la ecuación 1.2.1) y disminuye hasta cero rápidamente al alejarse de la superficie.

El fenómeno de bifurcación de grieta ha sido observado en numerosos trabajos sobre estructuras laminadas con las capas finas internas sometidas a compresión [52, 56, 57, 59]. En todos estos trabajos se ha encontrado la coincidencia de aparición de grieta de borde y el fenómeno de bifurcación. Sin embargo al cambiar la configuración de los ensayos, se ha visto que puede observarse el fenómeno de bifurcación de grieta en materiales que no presentan grieta de borde ya que el espesor está por debajo del valor crítico [60].

Rao y col. [54], han encontrado que en materiales laminados de Al_2O_3 / Al_2O_3 -Mullita con tensiones residuales, cuando se cargan de forma paralela a las láminas existe un valor umbral de tensión que hay que sobrepasar para que una grieta (superficial o interna) continúe su avance hacia las capas adyacentes. De este modo, cuando una grieta originada en una capa gruesa

(de tracción residual despreciable) y se encuentra con una capa fina interna sometida a compresión, es necesario aumentar la carga aplicada si se desea que la grieta continúe su avance [54, 61]. En esencia, en este mecanismo de reforzamiento, la tensión de compresión disminuye el valor del factor de intensidad de tensiones (K) en la punta de la grieta, y por lo tanto hay que aumentar la tensión hasta superar un valor crítico para que la grieta continúe su avance y produzca la rotura catastrófica. El valor de tensión umbral de fractura (σ_u) varía de un modo directamente proporcional a factor de intensidad de tensiones y a tensión residual de compresión y de un modo inversamente proporcional a la distancia entre capas sometidas a compresión. Además, el valor de tensión umbral de rotura se relaciona con el módulo de Weibull (m) (el parámetro que modula la distribución de probabilidad de fallo en función de tensión).

El fenómeno de tensión umbral de fractura ha sido descrito para vidrios tensionados por Green y col. [62], y para materiales cerámicos con estructuras laminadas por Rao y col. [54], Pontin y col. [60] y Bermejo y col. [63].

1.2.2.2. Materiales laminados con interfaces débiles

El mecanismo principal de reforzamiento en este grupo de laminados es la deflexión de la grieta en las interfaces débiles. Las capas finas se pueden considerar como interfaces y no como otra capa constituyente ya que por sus espesores no pueden ser comparables con las capas principales del sistema. Aplicando este concepto, las interfaces débiles pueden ser introducidas por la presencia de capas muy finas compuestas de otras fases o con una porosidad

elevada. Debido a ellas se puede producir la deflexión de las grietas generadas en una capa del sistema laminado antes de que puedan alcanzar la otra capa [64-69]. Como resultado de este comportamiento los materiales exhiben un aumento de trabajo de fractura (γ_{WOF}) y la resistencia a la propagación de la grieta (comportamiento curva R).

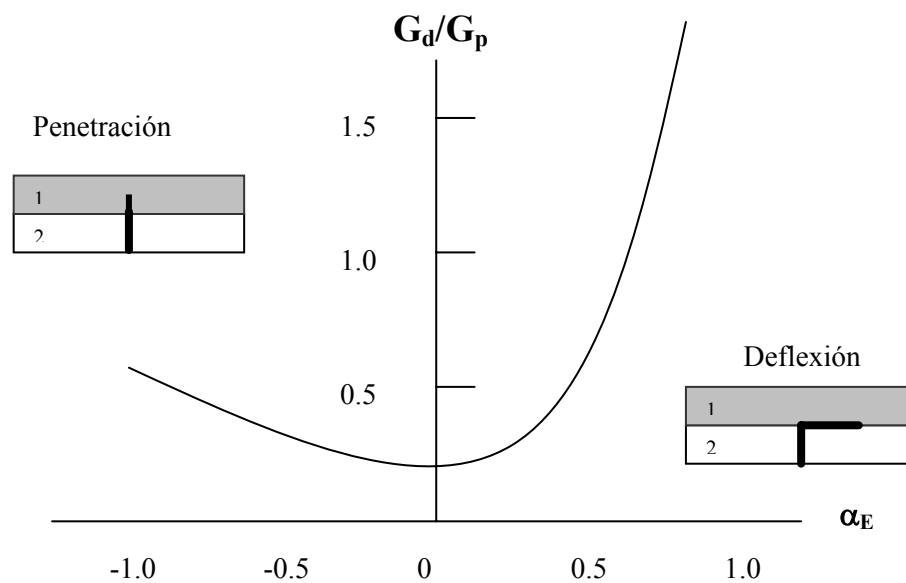


Figura 1.10. Relación de la velocidad de relajación de energía de una grieta deflectada en la interfaz y una grieta que penetra, en función de las propiedades elásticas de los materiales en las capas.

He y col. [64] han establecido el criterio para que se produzca deflexión de grietas en interfaces basándose en energías de fractura. Según este criterio, la condición de penetración o deflexión de una grieta que se propaga por una lámina de módulo de elasticidad E_2 y coeficiente de Poisson ν_2 , al encuentro con una lámina de propiedades elásticas E_1 y ν_1 , está determinado por la relación entre G_d / G_p (d y p hacen referencia a la grieta que deflecta y que penetra) y α_E (figura 1.10.). Dónde G es la velocidad de relajación de energía, y α_E es una función de las propiedades elásticas de las láminas:

$$\alpha_E = \frac{E'_1 - E'_2}{E'_1 + E'_2} \quad (1.2.5)$$

$$E'_{1,2} = \frac{E_{1,2}}{(1 - \nu_{1,2}^2)} \quad (1.2.6)$$

La deflexión de grieta a lo largo de la interfaz ocurre cuando $G_{2c}/G_{1c} < G_d/G_p$, donde G_c es la velocidad crítica de liberación de energía. Existe una mayor probabilidad para que ocurra la deflexión cuando la interfaz presenta valores de tenacidad bajos.

El modelo de He y col. [64, 70] también considera el caso de una grieta que incide en la interfaz con un ángulo oblicuo. Si el material al que se aproxima es más rígido, entonces la deflexión ocurre lejos de la interfaz, mientras que en el caso contrario la grieta tiende a acercarse a la misma.

Uno de los trabajos más relevantes realizado con un material cerámico laminado de interfaces débiles fue realizado en 1990 por Clegg y col. [65]. El sistema laminado estaba formado por láminas de carburo de silicio ($\sim 150 \mu\text{m}$) intercaladas con unas capas de grafito ($\sim 5 \mu\text{m}$). El comportamiento típico de carga-desplazamiento en estos laminados, obtenido a partir de los ensayos en flexión de las probetas con entalla es representado en la figura 1.11. La estructura laminada se deforma elásticamente hasta el inicio de la propagación de las grietas, al llegar a la primera interfaz empieza la deslaminación a lo largo de la interfaz entre la capa del grafito y el SiC hasta que encuentra otro defecto en la capa de SiC para iniciar la fractura. Como consecuencia de este fenómeno la curva de tensión-desplazamiento presenta un aspecto tipo “dientes de sierra”. El trabajo de fractura fue aumentado hasta 100 veces con respecto al de un material monolítico de SiC. En un trabajo posterior [66] con

este tipo material se reporta que los valores de tenacidad de fractura aumentan hasta $17.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, frente los de $3.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para SiC monolítico.

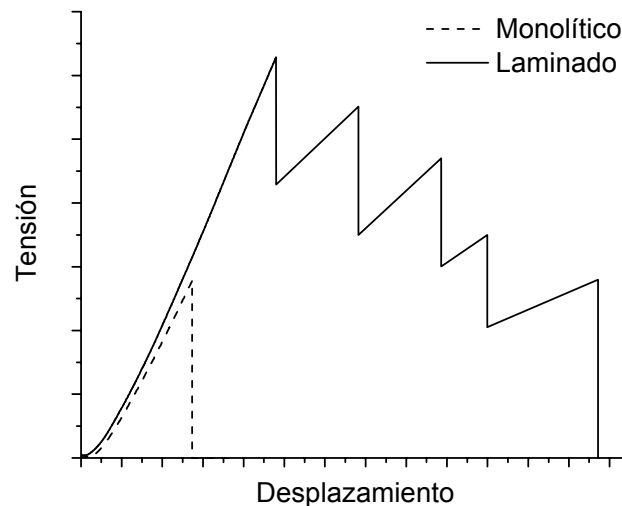


Figura 1.11. Diagrama de fractura de estructura laminado de Clegg y col. [65]. Para la comparación se representa resultados de fractura de probeta monolítica de SiC.

Blanks y col. [68] fueron los primeros que aplicaron el concepto de interfaces con elevada porosidad en los laminados cerámicos. Ellos fabricaron unos laminados de SiC y SiC con un polímero pirolizable que causó una porosidad elevada después de la sinterización del sistema. Durante los ensayos de flexión observaron que se necesitaba una porosidad de 4 % en volumen en las interfaces para causar el efecto de deflexión de las grietas. Posteriormente Davis y col. [69] fabricaron los laminados con interfaces porosas utilizando alúmina y adiciones de almidón y formaron las láminas por colaje en cinta. Después de la sinterización la elevada porosidad formada en las interfaces permitió obtener el mecanismo de deflexión. Los mejores resultados (la deflexión de grieta muy pronunciada) han sido obtenidos en los laminados con una porosidad de 38 % en volumen en las interfaces.

1.2.2.3. Materiales laminados con láminas de distintas propiedades e interfaces fuertes

En este grupo de materiales laminados, el reforzamiento se consigue gracias a las diferentes propiedades mecánicas de las láminas o bien a la posible anisotropía existente entre ellas [71-76]. En general, en estos materiales se combinan capas externas de alta tensión de rotura con capas internas en las que se produzcan mecanismos de refuerzo tales como deflexión o ligamentos resistentes. Este diseño resulta en posible aumento de la tenacidad de fractura para grietas largas manteniendo altos valores de la tensión de fractura para defectos naturales.

Russo y col. [71] fabricaron materiales con tres capas de un compuesto de Al_2O_3 / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en el que la diferencia entre las capas externa e interna fue la homogeneidad (capa central heterogénea, con elevada tenacidad). Como espesor óptimo de las capas externas se seleccionó el tamaño de la huella que produce un indentador con la carga correspondiente al punto donde se cruzan las curvas $\log(\text{Tensión de fractura}) - \log(\text{Carga de Indentación})$ de los dos materiales base (figura 1.12.). Los resultados demostraron que cuando el espesor de partida era menor que el óptimo, el comportamiento era similar al del material monolítico de la capa interna, y por el contrario, si era mayor que el óptimo el comportamiento era similar al del material de las capas externas. Para el espesor óptimo, el material mostraba una elevada tensión de rotura del material en la superficie para defectos de pequeño tamaño, y una elevada tensión de rotura del material en el interior para tamaños de defecto mayores. En definitiva, este comportamiento depende de la proporción de área

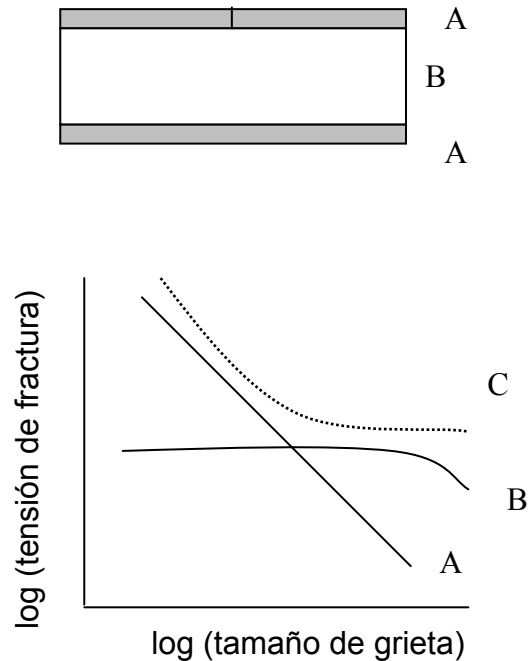


Figura 1.12. *Diseño de la estructura trilaminar de Russo y col.[71], donde material A es de alta tensión de rotura y B muestra la tolerancia a los defectos. El comportamiento de material laminado es representado por la curva C.*

superficial de grieta contenida en cada tipo de capa, aunque es en la capa interna, donde están los elementos microestructurales tales como “ligamentos” entre granos, que actúan estabilizando la grieta. Este comportamiento resultaba en unos valores de tensión de fractura más altos que los del material monolítico de composición igual a la de la capa externa y en un aumento de la tenacidad de fractura en un amplio rango de cargas (comportamiento curva-R).

La aproximación de Russo y col. está limitada por la dificultad que supone la cosinterización de capas con diferencias microestructurales muy grandes. Por ello Bueno y col. [76] diseñaron un sistema de Al_2O_3 / Al_2O_3 - 5 %mol. TiO_2 en el cual las distintas microestructuras se desarrollan “in situ” durante la sinterización. La pequeña proporción de TiO_2 en la matriz de Al_2O_3 resultó en un importante crecimiento de grano durante la sinterización, y como consecuencia se obtuvo una estructura laminada con las capas externas de

elevada tensión de rotura para defectos de pequeño tamaño y con la capa central en la que se producen fenómenos de deflexión y ramificación de la grieta (elevada tensión de rotura para defectos de defecto mayores). Esta estructura laminada presentaba una elevada tolerancia a los defectos y un aumento de trabajo de fractura (γ_{WOF}) respecto a los de los materiales monolíticos de composición igual a la de las capas.

Aplicando el fenómeno de la orientación de los reforzamientos tipo fibras largas y fibras cortas monocristalinas (FCM) observado en las cintas obtenidas mediante el proceso de colaje en cinta [72] se pueden fabricar estructuras laminadas con anisotropía controlada. Kragness y col. [73] fabricaron unos materiales laminados a base de alúmina reforzada con FCM de SiC obteniendo la orientación preferente de los mismos por colaje en cinta. El incremento de la tenacidad de fractura en la dirección perpendicular a la orientación de las fibras fue observada desde $3.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para alúmina pura, hasta $8.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para alúmina con 20 %vol. de FCM orientados. Utilizando el mismo concepto Wu y col. [74] fabricaron materiales laminados a base de mullita con varios contenidos de FCM de SiC. Los resultados obtenidos para los laminados con contenidos en FCM del 40 %vol. mostraron un incremento de tensión de fractura hasta 940 MPa y de tenacidad de fractura hasta $6.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, que son valores 2.5-3 veces más altos que los de materiales monolíticos de mullita y 25-30 % más altos que en la dirección transversal.

Las estructuras laminadas también pueden utilizarse para modificar el tamaño o la forma de la zona de transformación que acompaña a la propagación de la grieta en algunos materiales que presentan comportamiento curva R. En este sentido, Marshall y col. [75] han buscado el incremento en la

tenacidad de materiales de Ce-TZP. Como se muestra en la figura 1.13.a, los autores fabricaron materiales laminados con una matriz de Ce-TZP y lámina delgada de Ce-TZP reforzada con alúmina, que actúa reteniendo la zona de transformación. Al aplicar esta geometría se logró variar la forma de la zona de transformación de la Ce-TZP y, como consecuencia, la tenacidad de fractura del material aumenta un factor de 3.5 y un comportamiento curva R más pronunciado durante el ensayo de fractura (figura 1.13.b). Este comportamiento

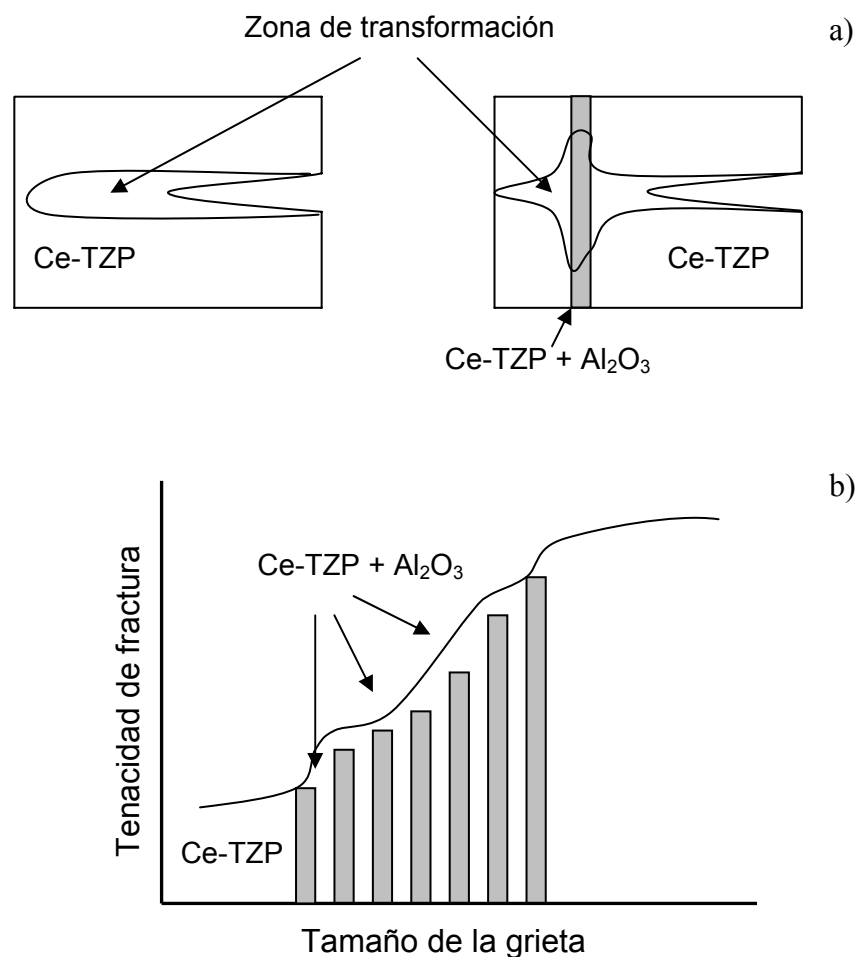


Figura 1.13. Funcionamiento de la estructura laminada propuesta por Marshall y col. [75]:

a) Esquema de la zona de transformación martensítica de circonia $t \rightarrow m$.

b) Comportamiento curva R correspondiente a la estructura laminada.

no aparece cuando la grieta avanza paralelamente a las capas, ya que la zona de transformación se ve poco afectada por la presencia de las capas del material compuesto con alúmina.

En la tabla 1.2. se muestra el resumen de los mecanismos de refuerzo macroestructurales. Dependiendo del tipo de refuerzo requerido, se puede aplicar una o otra estructura laminada o la combinación de ellas.

Mecanismo	Resultados	Curva R
Generación de tensiones residuales entre las capas constituyentes		
• Las capas de fuera en compresión	$\uparrow \sigma_f$ [13, 41-44, 48, 49, 77] $\uparrow K_{ICAP}$ [13, 41-45, 48, 49, 77]	Si [41, 48, 49]
• Las capas de fuera en tensión	$\uparrow \sigma_{f(u)}$ [54-57] Weibull [55]	Limitada[55-57]
Presencia de interfaces débiles entre las capas constituyentes	$\uparrow \gamma_{WOF}$ [65, 67] $\uparrow K_{ICAP}$ [66, 68, 69]	Si [65-67]
Distintas propiedades mecánicas de las capas constituyentes	$\uparrow \sigma_f$ [71, 78] $\uparrow K_{ICAP}$ [71, 75, 79]	Si [71, 75, 78, 79]

Tabla 1.2. *Mecanismos de refuerzo a nivel macroestructural.*

El tipo de refuerzo requerido, en función de la aplicación del material, determina la estructura óptima del laminado en términos de composición y geometría. Sin embargo, la optimización de un aspecto del comportamiento de un laminado cerámico puede conducir a la degradación de otras propiedades. Por ejemplo, la presencia de tensiones residuales de tracción en las capas externas lleva asociado una degradación en términos de tensión de fractura y

las grietas de borde en sus superficies libres [80]. En caso de las tensiones residuales de compresión en las capas externas puede promover la formación de las grietas transversales [81]. Por otra parte, la introducción de interfaces débiles puede conducir al fallo por deslaminación. Por lo tanto, el diseño del laminado debe estar adaptado a su aplicación específica.

1.3. Materiales seleccionados para el estudio

Los materiales de partida que forman las capas constituyentes de un sistema laminado requieren una selección cuidadosa. Si los materiales no son compatibles químicamente, las nuevas fases generadas en las zonas de las interfaces pueden debilitar la unión entre capas y formar deslaminaciones. Además, si se forman grandes cantidades de fase vítrea, las tensiones residuales se minimizan como consecuencia de la plasticidad de los materiales a temperaturas muy inferiores a la de sinterización.

Los materiales de alúmina (α -Al₂O₃) / circonita tetragonal policristalina estabilizada con un 3 % molar de Y₂O₃ (denominada YTZP en la literatura científica) muestran un gran interés ya que se pueden activar los mecanismos de reforzamiento a los dos niveles:

- El microestructural, por la presencia de la fase secundaria, la cual modifica las propiedades de la matriz.
- El macroestructural, por la generación de tensiones residuales entre las capas, debido a diferencias entre las variaciones dimensionales experimentadas por las distintas capas.

La figura 1.14. muestra las relaciones de compatibilidad en estado sólido en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1450 °C. Para pequeñas proporciones de Y_2O_3 , como las presentes en YTZP, la circona tetragonal es compatible con la alúmina. Por lo tanto, a las temperaturas de fabricación de los materiales existe esta compatibilidad y no se forma ninguna fase de reacción entre la alúmina y la Y_2O_3 . De hecho, en trabajos de otros autores sobre este sistema las fases encontradas en los materiales son alúmina y circona tetragonal.

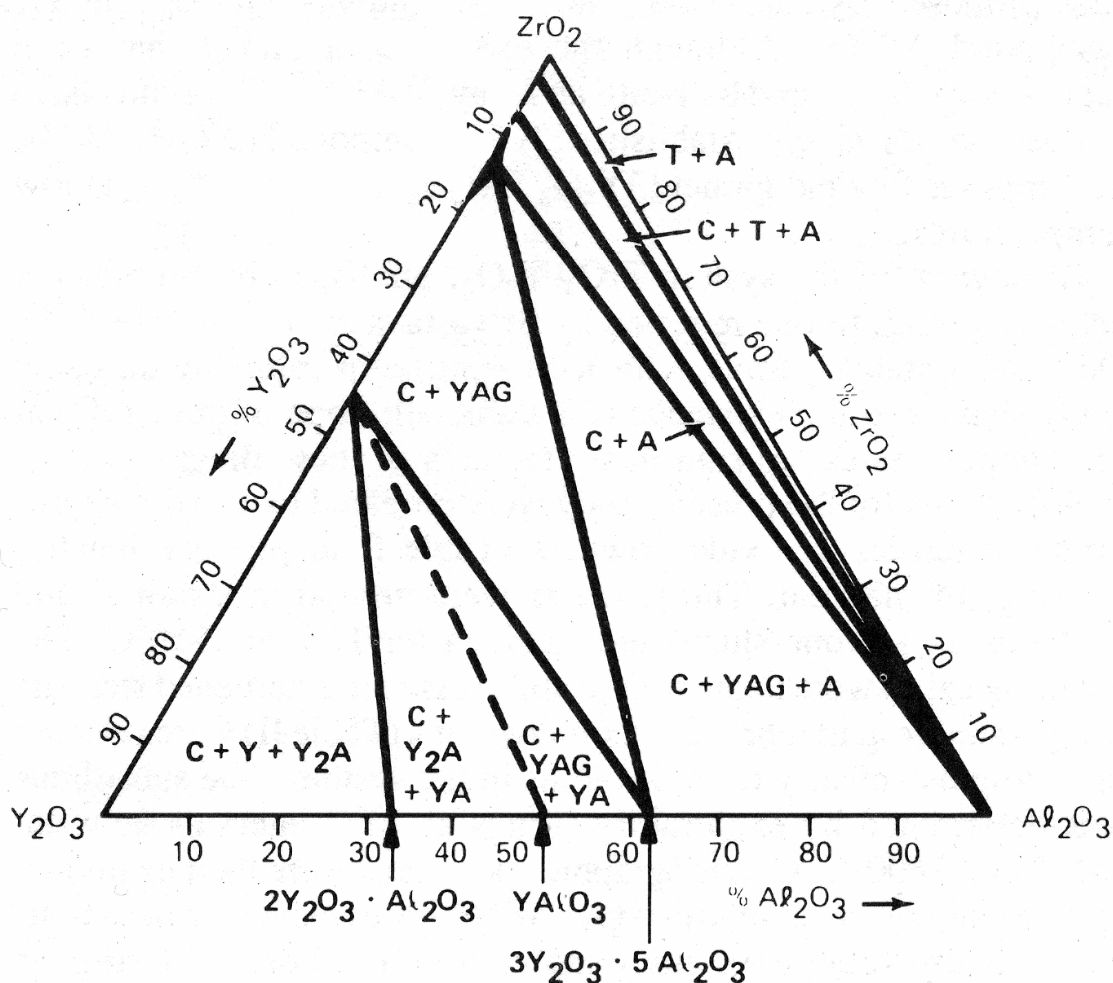


Figura 1.14. Diagrama de fases para el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En este trabajo la YTZP va actuar como una fase secundaria que en distintas proporciones dentro de la matriz de alúmina, va a modificar las variaciones dimensionales que experimentan las composiciones durante el

enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Uniendo las capas de distintas composiciones y aplicando una estructura laminada van a generarse las tensiones residuales.

Algunas de las propiedades de los materiales de alúmina e YTZP se recogen en la tabla 1.3. En los apartados posteriores se describirán brevemente las principales características y interacción de los materiales mencionados.

Propiedades de los materiales seleccionados para estudio	Material			
	Al ₂ O ₃ *		YTZP **	
Densidad Teórica (g/cm ³)	3.99 ♦		6.10 ♦♦	
Módulo Elástico (GPa)	393	[82]	210	[84]
	387-440	[83]	200-210	[82]
	378-431	[58]	207	[85]
			221	[86]
Coeficiente de Poisson	0.22	[84]	0.31	[84]
	0.22-024	[83]		
Coeficiente de Expansión Térmica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	rango: 20-1000 °C		rango: 20-1000 °C	
	8.3	[82, 84]	10.4	[82, 84]
	rango: 20-1200 °C			
Dureza Vickers (GPa)	13-17	[83]	12-13	[82, 84]
	18.3	[87]	12.7	[87]
Tensión de fractura (MPa)	330-430	[83]	800-1500	[82, 84]
	360-412	[88]	880-1275	[85]
	310	[89]	800-1000	[89]
Tenacidad de fractura	3-4	[83]	7-12	[84]

Tabla 1.3. Propiedades de los materiales seleccionados para estudio.

* - Materiales con densidad superior al 98 % DT y tamaño de grano 1-6 μm.

** - Materiales con densidad superior al 99 % DT y tamaño de grano 0.2-1 μm.

♦ - Patrón ASTM 42-1468.

♦♦ - Patrón ASTM 83-113.

1.3.1. Alúmina

La alúmina, Al_2O_3 , constituye la base de un importante grupo de materiales cerámicos, debido principalmente a su alto punto de fusión (2054 °C), elevada inercia química y elevada dureza (≈ 18 GPa, dureza Vickers, para materiales con densidad superior al 99% de la densidad teórica) mantenida incluso a alta temperatura [83, 87]. Todo esto hace que los materiales de alúmina con alta densidad ($>97\%$ de la densidad teórica) se usen en diferentes aplicaciones estructurales tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura. Sin embargo, aunque son materiales con una tenacidad de fractura relativamente alta para un material oxídico ($K_{IC} \sim 3\text{-}4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [83, 90] frente a valores de aproximadamente $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para la mullita [91], el problema que presentan en aplicaciones estructurales es su relativamente baja tolerancia a los defectos.

1.3.2. Circona tetragonal policristalina

La mayoría de circonas retenidas en fase tetragonal a temperatura ambiente (TZP) comerciales contienen 3 % molar de Y_2O_3 y se acostumbran a sinterizar a temperaturas de 1400-1500 °C, lo que permite producir cerámicas de grano muy fino ($0.2\text{-}1 \mu\text{m}$) que presentan una elevada tensión de fractura (≈ 1 GPa) [82, 92]. Los valores de tensión de fractura dependen de la cantidad de estabilizante, siendo el valor óptimo de Y_2O_3 alrededor de 3 % molar, con una marcada disminución para contenidos de Y_2O_3 fuera de este rango [93]. La

temperatura de sinterización también influye en los valores de tensión de fractura, obteniéndose los valores máximos para temperaturas próximas a 1400°C, por lo que esta temperatura es la más utilizada para los polvos de YTZP comerciales.

Respeto a la tenacidad de fractura, hay dos factores que influyen claramente en sus valores, la cantidad de Y_2O_3 y el tamaño de los granos tetragonales. Al aumentar la proporción de Y_2O_3 , la tenacidad de fractura disminuye y es independiente de la temperatura de sinterización (entre 1400 °C y 1600 °C) [94] ya que la estabilización total no permite mecanismos de refuerzo por transformación martensítica en la punta de grieta. El tamaño de los granos tetragonales dicta la facilidad con la que se puede producir la transformación martensítica $t \rightarrow m$, existiendo un valor límite, por encima de cual la transformación es espontánea (sin aplicar una tensión externa) y por tanto no puede actuar como mecanismo de reforzamiento microestructural. Los valores de tenacidad de fractura para los materiales de YTZP fabricados con polvos comerciales se sitúan entre 7-12 MPa·m^{1/2} [85, 92], y la presencia de YTZP como segunda fase en la matriz de alúmina da lugar a una mejora del comportamiento mecánico como se discutirá en el siguiente apartado.

1.3.3. Materiales de alúmina / circonita tetragonal policristalina

Por las razones mencionadas anteriormente, los compuestos de alúmina / YTZP para aplicaciones estructurales están constituidos por alúmina como matriz e YTZP como fase dispersa. Las propiedades de los compuestos

pueden ser variadas dependiendo de la concentración de YTZP para activar varios mecanismos de refuerzo microestructural.

Por una parte, inclusiones de YTZP en la matriz de alúmina dan lugar a la inhibición del crecimiento de grano resultando en la disminución del tamaño del grano de la Al_2O_3 en estos compuestos [95]. Por lo tanto, una dispersión de partículas de YTZP en una matriz de alúmina puede dar lugar a un aumento de la tensión de fractura de ésta.

Además, diversos autores han observado un aumento de la tenacidad de la matriz de alúmina por la presencia de circonia, como se discute a continuación.

Moya y col. [58] fabricaron materiales de alúmina con 15 %vol. de YTZP y obtuvieron los valores de tensión de fractura de 750 ± 50 MPa, que corresponden a un incremento significativo en comparación con los valores para materiales monofásicos de alúmina (tabla 1.3.).

Tuan y col. [96] obtuvieron los valores de tenacidad de fractura para alúmina monofásica ($\sim 3.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) y materiales de alúmina / 5 %vol. YTZP ($\sim 5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) mediante la técnica de flexión de probetas con entalla (SENB). Estos autores propusieron que el incremento de tenacidad de fractura se debía a la transformación martensítica durante la fractura ya que detectaron fase m- ZrO_2 en las superficies de fractura por difracción de rayos X.

Szutkowska [90] determinó los valores de tenacidad de fractura para alúmina monofásica ($\sim 3.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) y materiales de alúmina / 7 %vol. YTZP ($\sim 4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) mediante la misma técnica de SENB. Utilizando la técnica basada en la flexión de las probetas con indentaciones Vickers (ISB) obtuvo unos valores de tenacidad de fractura para alúmina monofásica (~ 3.9

MPa·m^{1/2}) y materiales de alúmina / 7 %vol. YTZP (~5.2 MPa·m^{1/2}) del mismo orden.

Tarlazzi y col. [97] fabricaron los materiales de alúmina con 40 %vol. de YTZP. Mediante flexión de probetas con entalla tipo chevron obtuvieron los valores de tenacidad de fractura de 4.3 ± 0.1 MPa·m^{1/2}. Para materiales de la misma composición (alúmina / 40 %vol. YTZP) Sglavo y col. [98] obtuvieron mediante la técnica basada en la flexión de las probetas con indentaciones Vickers los valores de tenacidad de fractura de 4.5 ± 0.3 MPa·m^{1/2}. Magnani y col. [99] obtuvieron los valores de tenacidad de fractura de 6.1 ± 0.1 MPa·m^{1/2} para materiales de 70 %vol. YTZP / 30 %vol. alúmina mediante la técnica basada en la longitud de las grietas de indentación Vickers.

Dado las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de alúmina y la YTZP (tabla 1.3.), es posible utilizar estos compuestos para diseñar materiales laminados en los que el refuerzo a nivel macroestructural, resultará de generación de tensiones residuales a nivel estructural [100].

Para que se activen los materiales laminados desarrollados los mecanismos de reforzamiento a los dos niveles (microestructural y macroestructural) se propone utilizar en este estudio las siguientes composiciones monolíticas:

- **A-5YTZP**; Alúmina con 5 %vol. de YTZP (3 %mol. Y₂O₃), donde la incorporación de YTZP es principalmente debido a sus efectos como inhibidor de crecimiento de grano y ligero incremento tenacidad de fractura el observado por Tuan y col. [96] para composiciones similares.

- **A-40YTZP**; Alúmina con 40 %vol. de YTZP (3 %mol. Y_2O_3), donde la incorporación de YTZP dará lugar también al refinamiento de la microestructura y e un aumento, superior que en el caso anterior, de tenacidad.

Dada la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la alúmina y la YTZP (tabla 1.3.) en los materiales compuestos por láminas de A-5YTZP y de A-40YTZP se desarrollarán tensiones residuales.

Con objeto de realizar el diseño de los materiales laminados, las propiedades de las composiciones seleccionadas se calcularon, a partir de los valores para materiales de alúmina e YTZP recogidos en tabla 1.3., asumiendo materiales homogéneos e isotrópos.

Se calcularon los valores de la densidad teórica para las composiciones monolíticas usando la ley de las mezclas:

$$\rho = \rho_A \cdot V_A + \rho_{YTZP} \cdot V_{YTZP} \quad (1.3.1)$$

donde: ρ_i es la densidad teórica de cada fase y V_i es la fracción volumétrica de cada fase. El modulo elástico E se calculó utilizando el limite de Voight [101]:

$$E = E_A \cdot V_A + E_{YTZP} \cdot V_{YTZP} \quad (1.3.2)$$

donde: E_i es el módulo elástico de cada fase. Para calcular el coeficiente de expansión térmica (α) de las dos composiciones se ha utilizado la ecuación de Tummala y Friedberg [102].

$$\alpha = \alpha_A - V_{YTZP} A (\alpha_A - \alpha_{YTZP}) \quad (1.3.3)$$

donde: α_i es el coeficiente de expansión térmica de cada fase y A es el factor definido como:

$$A = \frac{(1 + \nu_A)}{2E_A} + \left[\frac{1 + \nu_A}{2E_A} \right] + \left[\frac{1 - 2\nu_{YTZP}}{E_{YTZP}} \right] \quad (1.3.4)$$

donde: ν_i coeficiente de Poisson de cada fase.

Propiedades	Denominación	
	A-5YTZP	A-40YTZP
Densidad (g/cm ³)	4.09	4.41
Módulo Elástico (GPa)	383	356
Coefficiente de Expansión Térmica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	8.5	9.4

Tabla 1.4. *Propiedades de las composiciones seleccionadas para estudio determinadas utilizando las ecuaciones 1.3.1 - 1.3.4 y las propiedades de alúmina e YTZP recogidas en la tabla 1.3.*

1.4. Procesamiento de los materiales cerámicos

La fabricación de un producto cerámico requiere el establecimiento de una sistemática que permita un adecuado control de cada una de las etapas del proceso, ya que las propiedades del compuesto en cada etapa determinan todas las restantes [103, 104].

Debido a los altos puntos de fusión de los compuestos cerámicos la producción de componentes cerámicos está basada principalmente en la tecnología de polvos. El procesamiento de compactos cerámicos a partir de los polvos requiere de un proceso compactación para aumentar los contactos entre partículas y hacer efectiva la sinterización. Los tratamientos a los que se somete el polvo dependen del tamaño y diseño de la pieza que se pretende de fabricar y de la uniformidad microestructural deseada. Después de la etapa de

consolidación, la pieza en verde se somete a un ciclo térmico en el cual adquiere sus propiedades finales. Durante cada una de las etapas que conducen a la fabricación de la pieza cerámica se pueden introducir defectos o heterogeneidades que persistirán durante las etapas posteriores.

1.4.1. Tendencias en el procesamiento de los materiales laminados

El apilamiento de las capas constituyentes a partir de cintas en verde es uno de los métodos más atractivos para fabricar los materiales cerámicos laminados, tanto por la posibilidad de producción a gran escala, como por su capacidad para controlar la arquitectura del material mediante cambios en la composición individual, el espesor de cada capa, y el orden de apilamiento.

En general, las cintas se fabrican a partir de suspensiones de los polvos de partida en disolventes orgánicos con aglomerantes poliméricos. La laminación se obtiene por compresión de las cintas en verde apiladas a temperaturas superiores a la temperatura del punto de transición vítrea del aglomerante utilizado .

Para una laminación ideal, la frontera entre dos cintas adyacentes debería ser indetectable tras la compresión. De acuerdo con Hellebrand [105], durante el proceso de termo-compresión esto puede lograrse únicamente si las partículas individuales de la superficie de las cintas en contacto migran y penetran en la región de la intercara, de tal forma que suavizan la micro-rugosidad de las cintas y forman una estructura homogénea. Para iniciar el movimiento de las partículas, no sólo es necesario seleccionar las temperaturas correctas y presiones adecuadas, sino también, las composiciones de las cintas

empleadas deben tener unas relaciones volumétricas optimizadas entre las partículas cerámicas, los aditivos orgánicos y los poros.

En la bibliografía se encuentran valores variables de temperaturas y presiones necesarias para alcanzar el transporte de masa entre capas adyacentes [42, 106-108]. Schwartz y col. [106] y Mistler y col. [107], señalaron rangos amplios de temperaturas (25-110 °C) y presiones (1.38-138 MPa), mientras que Reed [108] indicó rangos de presiones (3-30 MPa) y temperaturas inferiores (50-80 °C). Chartier y col. [42] fijaron unos valores exactos para la presión (60 MPa) y la temperatura (110 °C). En general, esta alta variabilidad es debida a las diferentes propiedades termoplásticas de los aglomerantes utilizados y las características de los materiales de partida.

Para obtener piezas laminadas en verde mediante el proceso de termocompresión se requieren tiempos largos y un estricto control en la temperatura, no siempre fácil de lograr, en particular a escala industrial. Por lo tanto, han empezado a emerger nuevas técnicas de laminación para simplificar esta etapa de procesamiento durante la producción de los materiales cerámicos laminados.

Como señalaron Roosen y col. [109, 110], una vía para minimizar las presiones y las temperaturas utilizadas en el proceso de laminación es emplear una cinta polimérica adhesiva entre las capas adyacentes. La formación de un líquido de baja viscosidad procedente de la cinta adhesiva durante las primeras etapas de sinterización es el principal requisito en este método de unión. El movimiento del líquido a través de los poros provoca que las cintas cerámicas se aproximen unas a otras formen así una estructura homogénea. Estos autores consideran suficiente un rango de bajas presiones 2.5 - 5 MPa

aplicadas a temperatura ambiente para el proceso de apilamiento. Una desventaja de este método de unión es la necesidad de poseer un nivel de porosidad suficiente para el flujo del polímero fundido.

El procesamiento de los materiales cerámicos utilizando altos niveles de aditivos orgánicos implica un lento y cuidadoso tratamiento térmico a temperaturas relativamente altas para permitir la completa eliminación de los residuos orgánicos antes de la sinterización de las piezas y, en general, los materiales sinterizados presentan niveles de porosidad altos [111] asociados a la eliminación de grandes cantidades (20 - 40 %vol.) de aditivos de alto coste [105]. Además, la utilización de disolventes orgánicos implica emisiones contaminantes para el medio ambiente durante el secado y la sinterización. Todos estos factores han hecho que se dediquen grandes esfuerzos hacia el desarrollo de suspensiones cerámicas acuosas con alto contenido en sólidos para el colaje en cinta. De este modo se buscan materiales con bajos niveles de porosidad y bajos costes medioambientales [112-115].

La obtención de las cintas cerámicas utilizando un medio acuoso para la dispersión, precisa del empleo de nuevos aglomerantes, ya que los empleados habitualmente en medios orgánicos no son compatibles con el medio acuoso. El cambio en el tipo de aglomerantes también ha cambiado las características de la unión entre las capas.

Los aglomerantes utilizados para la obtención de cintas en agua han sido principalmente esteres de celulosa, alcoholes polivinílicos, emulsiones de látex y geles [116, 117]. Los dos primeros grupos consisten en cadena poliméricas de peso molecular variable que se disuelven en el medio y aumentan la viscosidad. El aumento en la viscosidad confiere el comportamiento plástico a

la suspensión, mientras que la propia cadena polimérica confiere la plasticidad y resistencia a la cinta seca. Los aglomerantes por gelificación son una ampliación de este tipo de aglomerantes que actúan en el medio de dispersión; consisten en compuestos inertes o compatibles con los polvos cerámicos que se disuelven en agua y aumentan la viscosidad tras una transición sol-gel, bien física o química [117, 118]. Estos aglomerantes está aún en fases iniciales de estudio.

En contraposición a estos tres grupos, que actúan sobre el medio, las emulsiones de látex están formadas por partículas poliméricas que se encuentran en suspensión, por lo que su influencia en la viscosidad del medio es mucho menor que en los casos anteriores. Los látex utilizados como aglomerantes para el colaje en cinta, combinan la presencia de polímeros que confieren adhesión, cohesión y flexibilidad con pequeñas variaciones en la viscosidad, lo que a su vez permite el uso de suspensiones con altos contenidos en sólidos.

Los látex han sido ampliamente estudiados a partir de la segunda mitad de los años 90 enfocándose su estudio hacia la influencia de la concentración y el tipo de aglomerante en la reología de las suspensiones y las características de la cinta final [114-116, 119-124]. Dependiendo de la composición inicial de monómeros, estos compuestos pueden ser diseñados para aplicaciones específicas [125, 126]. Así los látex acrílicos se han empleado ampliamente en colaje en cinta ya que confieren alta resistencia mecánica y flexibilidad [121]. Por otro lado los látex de acrilato/estireno se han utilizado más frecuentemente en procesos que requieren unión de capas, tales como la fabricación de monolíticos y multicapas por apilamiento [69, 119, 123, 127-130] o

recubrimientos [131]. El aglomerante utilizado para el trabajo de esta tesis (Mowilith DM 765, Celanese, España) se encuentra dentro del grupo de látex de acrilato/estireno.

A la hora de apilar capas para la creación de las estructuras laminadas, los látex carecen de la componente termoplástica de los aditivos empleados en medios orgánicos. Por lo tanto, es preciso realizar estudios que aborden el comportamiento de las cintas durante el proceso de apilamiento y de este modo llegar a la obtención fiable, reproducible y económica, de estructuras laminadas.

1.4.2. Influencia del modo de procesamiento en el comportamiento mecánico de los materiales laminados

Como se ha mencionado anteriormente, el comportamiento mecánico de un material cerámico está fuertemente predeterminado por las etapas del procesamiento. En caso de los materiales laminados, varios trabajos muestran que existe un mejor comportamiento mecánico en la dirección perpendicular a las capas constituyentes para probetas monolíticas fabricadas a partir de cintas individuales, comparándolas con probetas obtenidas usando otros métodos de procesamiento convencional [41, 42, 78].

En uno de los primeros trabajos en el campo de los cerámicos laminados con aplicaciones estructurales, realizado por Mistler en el año 1973 [78], se muestra un aumento de la tensión de fractura en laminados monolíticos formados a partir de capas con la misma composición comparándolos con los monolíticos procesados como un bloque desde el principio. Este mismo tipo de resultados lo obtuvieron Bosch y col. [41], que observaron un incremento de la

tenacidad en materiales de Al_2O_3 y Chartier y col. [42], que observaron un incremento en la tenacidad y tensión de fractura en probetas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-mZrO}_2$. En estos trabajos se utilizaron temperaturas elevadas ($\approx 60\text{-}110^\circ\text{C}$) y presiones entre un amplio rango, de 15 - 64 MPa, para unir las cintas constituyentes obtenidas a partir de suspensiones orgánicas.

Una posible explicación de este comportamiento anisotrópico podría ser la orientación de los granos causada por el procesamiento por colaje en cinta, tal y como ocurre con el Si_3N_4 [132]. Sin embargo en los materiales de alúmina / YTZP, con granos finos y equidimensionales, esta orientación no tiene lugar como ha sido demostrado mediante estudios de difracción de rayos X [41]. El aumento en los valores de tensión de fractura es, mas bien, debido a la ausencia de grandes defectos de procesamiento, el alto grado de empaquetamiento y a la alta homogeneidad de los monolíticos laminados [42]. La presencia de tensiones residuales causadas por la contracción anisotrópica de las cintas constituyentes [133] y por la compresión a temperaturas elevadas ha sido también propuesta como responsable del incremento de la tenacidad y tensión de rotura [41, 42].

El conocimiento del efecto causado por el procesamiento en verde sobre las propiedades de los laminados es crucial para diferenciar entre los efectos debidos al procesamiento y los debidos al diseño (composición, espesor y distribución). Esto permitiría obtener un mayor control sobre el diseño de los nuevos materiales con propiedades mejoradas. En este sentido es importante disponer de un método experimental que permita estudiar las tensiones residuales en el interior del material sin considerar los efectos de superficiales.

1.5. Análisis del comportamiento mecánico los materiales cerámicos utilizando probetas con indentaciones Vickers

La aplicación de penetradores para causar la aparición las grietas superficiales controladas en materiales frágiles (materiales cerámicos, vidrios, y metales duros) tiene una gran aceptación ya que es una técnica que precisa de muy pequeñas cantidades de material y se puede combinar con otras técnicas, por ejemplo flexión en cuatro puntos, lo que permite un análisis extensivo de las propiedades de los materiales.

Los penetradores pueden presentar geometrías esférica o piramidales [134]. Los esféricos producen fracturas con las grietas de forma troncocónica debajo del circulo del contacto. La ventaja de estos penetradores es que la forma del contacto hasta rotura es conocida. Por el contrario, no es sencilla la evaluación experimental del cono de fractura. De los penetradores piramidales, los más utilizados para la medida de dureza y tenacidad de fractura han sido los tipo Vickers y Knoop [135]. Estos presentan una gran ventaja sobre los esféricos ya que originan una geometría de impresión residual constante que no cambia según va avanzando el penetrador en el material. La presión media de contacto resulta independiente del tamaño de la impresión y permite una medida adecuada de la dureza del material.

1.5.1. Generación de grietas a partir de indentaciones Vickers

En el presente trabajo se utilizaron ensayos con indentaciones Vickers como el medio de análisis del comportamiento mecánico de los materiales estudiados. Para ello se utiliza la punta de diamante que posee una forma de

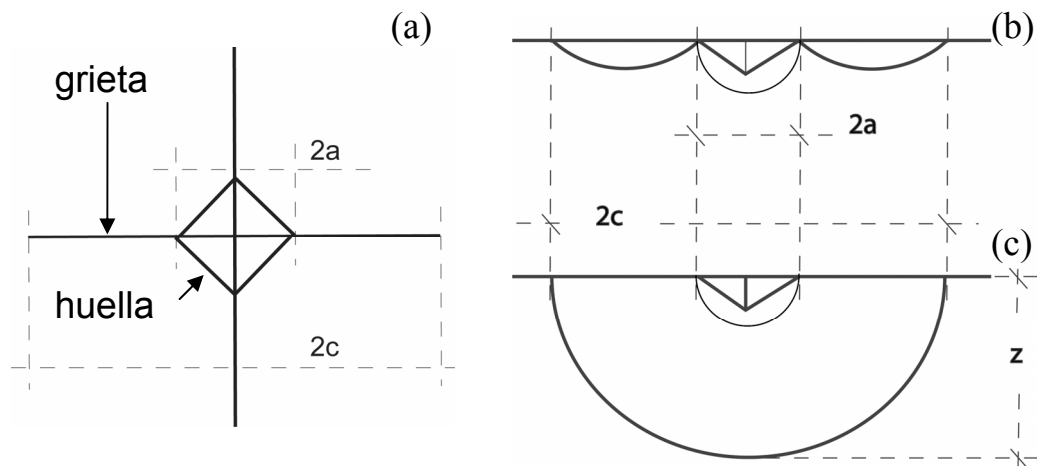


Figura 1.15. Grietas generadas con una punta Vickers.

- a) Vista normal a la superficie.
- b) Sección a lo largo de una diagonal de las grietas Palmqvist.
- c) Sección a lo largo de una diagonal de las grietas semicirculares, para las que $z = c$.

pirámide con un ángulo de 136° . En la figura 1.15. se representa el aspecto de las posibles geometrías de las grietas generadas con una punta Vickers, que tienen un aspecto superficial similar (figura 1.15.a). Las grietas que se crean son tipo Palmqvist (figura 1.15.b) o semicirculares (figura 1.15.c) y emergen de los vértices de la huella dejada por el indentador (figura 1.15.a) [136]. La formación de las grietas tipo Palmqvist o tipo semicircular es determinado por las propiedades de material [137], ya que las grietas tipo Palmqvist se forman en materiales de alta tenacidad, como por ejemplo YTZP.

No hay acuerdo general hasta el día de hoy sobre la formación de las grietas semicirculares [136, 138-141], pero el mecanismo más ampliamente aceptado es siguiente: al aplicar la carga con el penetrador se crea un campo de tensiones elástico cada vez mayor. Llegando hasta un cierto nivel de tensiones se produce una deformación irreversible debido a flujo plástico o densificación estructural. Esta zona de deformación plástica debajo de indentador, cuyo tamaño depende de la carga aplicada y la dureza de material,

queda rodeada por una zona elástica. De esta deformación permanente resulta la impresión residual, y el volumen acomodado debajo de la impresión tiene una forma aproximadamente semiesférica. Al aumentar la carga, debajo de la zona de deformación plástica se forman dos grietas perpendiculares circulares, situadas en el plano de simetría del campo de tensiones creado directamente debajo del punto de contacto indentador-material, llamadas grietas medianas. Estas grietas se forman a partir de discontinuidades creadas por el proceso de deformación [142], pero también puede ocurrir que sean los defectos preexistentes en el material que actúen como puntos de nucleación de la grieta [137]. Una vez retirada la carga, se observan las grietas que surgen desde los extremos de la impresión (figura 1.15.a) y corresponden a las grietas semicirculares (figura 1.15.c). La generación de estas grietas parece que se inicia en el proceso de la carga, pero no alcanzan su configuración definitiva hasta que se realiza la descarga y pueden desarrollarse a partir de las grietas medianas [136, 139, 140].

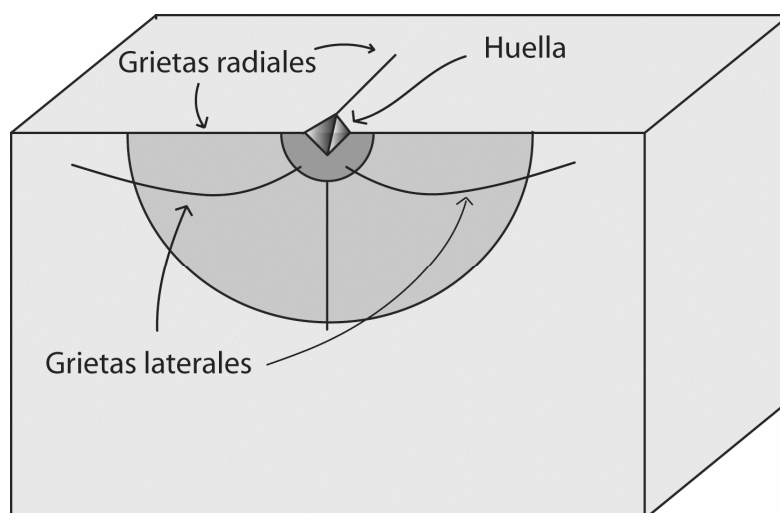


Figura 1.16. Sistema de grietas creado por un indentador Vickers.

Si la carga aplicada es suficientemente alta o hay defectos suficiente grandes en la frontera de la zona plástica/zona deformación elástica es posible que se origine un sistema distinto de la grietas semicirculares, denominadas grietas laterales (figura 1.16.), las cuales se forman en la discontinuidad de zona plástica y son paralelas a la superficie de la probeta y, cuando la carga aplicada es grande, pueden llegar hasta superficie.

Según Anstis y col. [143] las grietas alcanzan la geometría semicircular y están totalmente desarrolladas cuando se cumple la relación $2a < c$, donde $2a$ es la diagonal de la huella plástica y $2c$ es el diámetro de las grietas semicirculares. Los factores determinantes de la configuración de geometría de las grietas son las propiedades del material y el nivel de carga aplicada. Lawn y Marshall [138], utilizando un análisis dimensional simplificado demostraron que la dureza (H) y la tenacidad (K_C) de un material están relacionadas directamente con los parámetros de indentación (carga máxima aplicada P , parámetros geométricos a y c , figura 1.15.c):

$$H = \frac{P}{\alpha_0 \cdot a^2} \quad (1.5.1.a)$$

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 \cdot c^{3/2}} \quad (1.5.1.b)$$

donde α_0 y β_0 son constantes numéricas, que se pueden determinar experimentalmente.

1.5.2. Determinación de la dureza y la tenacidad

Desde la década de los setenta, durante la cual las bases de las técnicas basadas en las indentaciones fueron propuestas [134-136, 138-140, 143, 144],

hasta el día de hoy [145-148], se han desarrollado muchos métodos para determinar las propiedades mecánicas basados en el uso de indentaciones. En particular se ha dedicado un gran esfuerzo al análisis del significado físico de las constantes α_0 y β_0 . En los siguientes apartados se describen los métodos y las ecuaciones correspondientes, aplicadas en el presente trabajo.

1.5.2.1. Dureza Vickers

En el caso particular de la pirámide Vickers con un ángulo de 136° entre sus caras, el valor de dureza (dureza Vickers - H_V) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$H_V = 0.322 \cdot \frac{P}{a^2 \sin 136^\circ} = 0.464 \cdot \frac{P}{a^2} \quad (1.5.2)$$

donde: a es la diagonal de la huella y P es la carga de indentación.

1.5.2.2. Tenacidad de fractura

Para las grietas totalmente desarrolladas ($2a < c$) tipo semicircular, el factor de intensidad de tensiones asociado a las tensiones residuales alrededor de la grieta de indentación (K_r) se puede describir de una forma simple [143]:

$$K_r = \frac{\chi \cdot P}{c^{3/2}} \quad (1.5.3)$$

donde: P es la carga de indentación y χ es una constante que depende de la relación entre el módulo de elasticidad (E) y la dureza de material (H), definida como:

$$\chi = \delta \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (1.5.4)$$

donde δ es una constante sin unidades que es independiente del material.

El análisis de los valores de tenacidad de fractura de los materiales cerámicos se puede realizar utilizando dos métodos, que se describen a continuación.

1.5.2.2.1. Determinación de la tenacidad de fractura a partir de la longitud de las grietas de indentación

Este método consiste en el análisis de las grietas superficiales en material después de la indentación. Las ecuaciones (1.5.3) y (1.5.4) proporcionan las bases para el análisis mecánico de la postindentación. En este análisis se asume que el sistema de grietas Vickers está en equilibrio tanto durante como después del contacto del material con el indentador, de manera que las grietas radiales permanecen estables para $K_r = K_C$, donde K_C es el factor crítico de intensidad de tensiones del material. Sustituyendo en la ecuación (1.5.3), χ , por la ecuación (1.5.4) y tomando $c = c_0$, donde c_0 es el tamaño de grieta en equilibrio con K_C , se obtiene:

$$K_C = \frac{\chi \cdot P}{c_0^{3/2}} = \delta \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{c_0^{3/2}} \right) \quad (1.5.5)$$

que nos sirve como ecuación básica para determinar la tenacidad de fractura (K_C) del material a partir de la longitud de las grietas Vickers.

Este método posee ciertas limitaciones que cada usuario tiene que tener en consideración, como son la posibilidad de propagación subcrítica de grietas en los materiales y la necesidad de contar con grietas bien desarrolladas y

claramente observables [143, 148]. A partir de la ecuación (1.5.5), diversos autores han propuesto modelos para determinar la tenacidad de fractura. En general es precisa la calibración empírica de la fórmula propuesta a partir de los resultados obtenidos por otros métodos de medida [148].

Anstis y col. [143] realizaron una calibración, utilizando una serie de materiales cerámicos y ensayos en los que únicamente se formaban grietas semicirculares, y determinaron el valor de $\delta = 0.016^{\pm 0.004}$.

1.5.2.2.2. Determinación de la tenacidad de fractura a partir de ensayos de flexión de probetas con indentaciones

Un método alternativo para determinar la tenacidad de fractura está basado en la utilización de las grietas superficiales producidas por la indentación Vickers como el defecto crítico, tipo fisura, durante ensayos de flexión [144].

En un sistema de grietas de indentación sometidas a una tensión, están presentes no sólo el factor de intensidad de tensiones asociado a las tensiones residuales alrededor de las grietas semicirculares (K_r , ecuación 1.5.3), sino, también, el factor de intensidad de tensiones (K_a) debido a la tensión aplicada (σ_a).

El factor de intensidad de tensiones (K_a) de una grieta semicircular de radio c asociado a una tensión (σ_a) viene dado por [144]:

$$K_a = Y\sigma_a \cdot c^{1/2} \quad (1.5.6)$$

donde: Y es un factor adimensional función de la geometría de carga y del tipo de grieta o defecto. En caso de las grietas semicirculares $Y = 1.26$. En general,

si las grietas se apartan de esta geometría y son semielípticas la constante geométrica Y viene dada por [90]:

$$Y = 1.29 \frac{1.71e - 0.138e^2}{\sqrt{1 + 1.464e^{1.65}}} \quad (1.5.7)$$

donde: $e = z/c$. Por lo tanto, cuando una grieta de indentación está sometida a una tensión aplicada, el factor de intensidad de tensiones total (K) viene dado por:

$$K = K_r + K_a = \frac{\chi \cdot P}{c^{3/2}} + Y\sigma_a \cdot c^{1/2} \quad (1.5.8)$$

En caso de materiales frágiles, las condiciones de equilibrio ($K = K_c$ y $dK/dc = dK_c/dc = 0$) son:

$$K = \frac{\chi \cdot P}{c^{3/2}} + Y\sigma_a \cdot c^{1/2} = K_c \quad (1.5.9)$$

y

$$\frac{dK}{dc} = -\frac{3}{2}\chi \cdot P c^{-5/2} + \frac{1}{2}Y\sigma_a \cdot c^{-1/2} = 0 \quad (1.5.10)$$

Se puede despejar el valor de tensión aplicada (σ_a) en función de longitud de la grieta c para crecimiento en condiciones de equilibrio:

$$\sigma_a = \frac{3}{4} \left(\frac{K_c^4}{4\chi \cdot Y^3 P} \right)^{1/3} \quad (1.5.11)$$

La ecuación (15.11) tiene un máximo para $\sigma_a = \sigma_f$ y $c = c_f$:

$$\sigma_f = \frac{3}{4} \left(\frac{K_c^4}{4\chi \cdot Y^3 P} \right)^{1/3} \quad (1.5.12)$$

$$c_f = \left(\frac{4\chi \cdot P}{K_c} \right)^{2/3} \quad (1.5.13)$$

lo cual indica que la grieta c_0 sometida a la tensión aplicada σ_a sufre un crecimiento subcrítico entre c_0 y c_f y, una vez alcanzado c_f , la probeta rompe de manera catastrófica.

A partir de la ecuación (1.5.5) se obtiene la siguiente expresión para longitud de la grieta inicial (c_0):

$$c_0 = \left(\frac{\chi \cdot P}{K_C} \right)^{2/3} \quad (1.5.14)$$

por lo que la relación entre c_0 y c_f viene dada por:

$$c_f / c_0 = 2.52 \quad (1.5.15)$$

A partir de la ecuación (1.5.9), los valores de σ_f obtenidos y los valores de c_f calculados es posible determinar los valores de tenacidad (K_C):

$$K_c = \frac{\chi \cdot P}{c_f^{3/2}} + Y \sigma_f \cdot c_f^{1/2} \quad (1.5.16)$$

En el caso de materiales con macro-tensiones residuales como los laminados que se han desarrollado en este trabajo, será preciso introducir estas tensiones en el análisis precedente.

Según Cai y col. [48], en un sistema de grietas semicirculares que está sometido a unas tensiones residuales (σ_R) debido a diferencias de expansión entre las capas de una estructura laminada (apartado 1.2.2.1.), el factor de intensidad de tensiones total (K) viene dado por la siguiente expresión:

$$K = K_r + K_a + K_\sigma = \frac{\chi \cdot P}{c^{3/2}} + Y \sigma_a \cdot c^{1/2} + Y \sigma_R \cdot c^{1/2} \quad (1.5.17)$$

Donde se incorpora el factor de intensidad de tensiones asociado a las tensiones residuales K_σ . En este caso, la ecuación (1.5.12) para la tensión de fractura que dará lugar a la fractura catastrófica toma la forma:

$$\sigma_f = \frac{3}{4} \left(\frac{K_C^4}{4\chi \cdot Y^3 P} \right)^{1/3} - \sigma_R \quad (1.5.18)$$

y existe la misma relación entre c_f (ecuación 1.5.15) y c_0 .

La ecuación (1.5.18) muestra que, en el caso de existir las macro-tensiones residuales σ_R , la relación 1.5.12 entre la tensión de fractura de una probeta con una indentación realizada a una carga P , está modulada por los valores de σ_R . En el caso de que la tensión residual (σ_R) fuera negativa (de compresión) resultaría que la tensión final de fractura (σ_f) sería menos sensible a la carga del indentador, comparándolo con el material libre de tensiones residuales. Este análisis permite evaluar la influencia de σ_R en las capas de un material laminado [48, 49].

1.5.2.3. Análisis del comportamiento curva R

El análisis anterior, descrito para materiales con comportamiento totalmente frágil, puede extenderse a materiales con comportamiento curva R. En estos materiales la gráfica correspondiente a K_C frente al tamaño de grieta es una curva K_R (figura 1.2.). Utilizando un amplio rango de cargas P durante los ensayos de indentaciones Vickers, se puede determinar el incremento de la resistencia del material al crecimiento de la grieta o comportamiento curva R (apartado 1.1.2.) [145, 146]. El uso de grietas superficiales de este tipo, permite evitar las dificultades en la variabilidad de los tamaños de los defectos intrínsecos, sustituyéndolos por defectos de tamaño controlado. Los dos métodos descritos para la determinación del factor crítico de intensidad de tensiones pueden utilizarse para analizar el comportamiento curva R [146]:

Al igual que en caso de materiales frágiles, el primer método consiste en utilizar los valores de la tenacidad de fractura calculados directamente a partir de las grietas de indentación (apartado 1.5.2.2.1.). De la ecuación (1.5.5), se puede escribir [146]:

$$K_{R(Co)} = \frac{\chi \cdot P}{c_0^{3/2}} = \delta \cdot \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{c_0^{3/2}} \right) \quad (1.5.19)$$

y si representamos los valores de $K_{R(Co)}$ frente al tamaño de las grietas (c_0) obtenidas con varias cargas de indentador, podemos observar si el comportamiento curva R está presente.

No existe un único método de análisis del comportamiento curva R a partir de los resultados de la tensión de fractura de las probeta con indentaciones (método segundo). Por una parte se puede utilizar la ecuación (1.5.16) extendida a materiales con tenacidad variable con el tamaño de grieta:

$$K_{R(Cf)} = \frac{\chi \cdot P}{c_f^{3/2}} + Y\sigma_f \cdot c_f^{1/2} \quad (1.5.20)$$

y representar los resultados de tenacidad obtenidos con varias cargas de indentador frente el tamaño de grietas (c_f). Por otra parte, en este trabajo se ha seleccionado la aproximación de Krause [145], por su simplicidad y capacidad de analizar la curva R completa frente amplio rango de las cargas de indentador (P).

Según Krause [145] y otros investigadores [146], para facilitar el análisis del comportamiento curva R mediante el segundo método, se puede utilizar una expresión simplificada de K_R con la forma:

$$K_R = k(\Delta c)^m \quad (1.5.21)$$

donde: k y m son constantes. Si $m = 0$, el comportamiento curva R es ausente ($K_R = K_C = \text{constante}$) y el exponente m determinará la susceptibilidad del

material al comportamiento curva R. En el caso de las grietas de indentación, el valor $\Delta c = c$ [145].

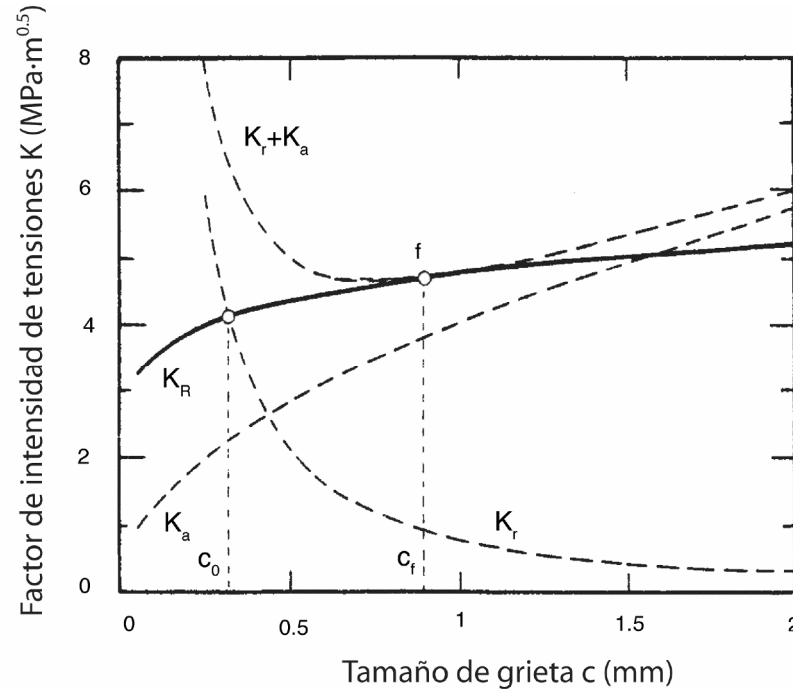


Figura 1.17. Factores de intensidad de tensiones en función de la longitud de la grieta según Krause [145].

En la figura 1.17. se muestran los factores de intensidad de tensiones (K_r , K_a , y K_R) en función de la longitud de la grieta c . Para grietas en equilibrio:

$$K = K_R \quad (1.5.22)$$

$$\frac{dK}{dc} \leq \frac{dK_R}{dc} \quad (1.5.23)$$

El limite para el criterio de la inestabilidad de la extensión de la grieta que va causar la fractura ($dK/dc > dK_R/dc$) es el punto donde se igualan las derivadas:

$$\frac{dK}{dc} = \frac{dK_R}{dc} \quad (1.5.24)$$

El punto i muestra la intersección entre el K_r y K_R , que corresponde a la formación de la grieta inicial (c_0) después de la indentación (ecuación 1.5.19). El punto f representa la extensión estable de la grieta hasta un valor de c_f ,

debido a la aplicación del factor de intensidad de tensiones (K_a) [48, 144, 145, 147]. Las condiciones dadas por las ecuaciones 1.5.22 y 1.5.23 se cumplen en el punto f , en el que tiene lugar la fractura catastrófica de la probeta para $K_{R(Cf)}$.

Sustituyendo K_R de la ecuación (1.5.21) en ecuación (1.5.19) obtenemos el valor del tamaño de la grieta de indentación en equilibrio con el campo de tensiones residuales de indentación (figura 1.17.):

$$c_0 = \left(\frac{P}{\gamma} \right)^{\left(\frac{2}{3+2m} \right)} \quad (1.5.25)$$

donde $\gamma = k/\chi$ es una constante. Igualmente, sustituyendo K_R de la ecuación (1.5.21) en la ecuación (1.5.20) obtenemos:

$$kc^m = Y\sigma_f \cdot c^{1/2} + \chi \cdot Pc^{-3/2} \quad (1.5.26)$$

Y la segunda condición de equilibrio (ecuación 1.5.10) quedaría:

$$mkc^{(m-1)} = \frac{1}{2}Y\sigma_f \cdot c^{-1/2} - \frac{3}{2}\chi \cdot Pc^{-5/2} \quad (1.5.27)$$

eliminando de las ecuaciones (1.5.26) y (1.5.27) σ_f , obtenemos la longitud de la grieta c_f en el punto de la fractura catastrófica:

$$c_f = \left[\frac{4 \cdot P}{\gamma \cdot (1-2m)} \right]^{\left(\frac{2}{3+2m} \right)} \quad (1.5.28)$$

Dividiendo la ecuación (1.5.27) por (1.5.25) permite determinar la relación entre c_f y c_0 :

$$\frac{c_f}{c_0} = \left[\frac{4}{(1-2m)} \right]^{\left(\frac{2}{3+2m} \right)} \quad (1.5.29)$$

De este resultado se observa que la relación entre c_f/c_0 no es constante como en el caso de materiales frágiles (ecuación 1.5.15), sino que depende del material, por lo que es precisa la determinación experimental de m para el calculo de c_f .

Sustituyendo c_f (ecuación 1.5.28) en la ecuación (1.5.26) obtenemos:

$$\sigma_f = \alpha \cdot P^{-\beta} \quad (1.5.30)$$

donde: α y β son coeficientes que permiten determinar los valores k y m para ecuación (1.5.24):

$$m = \frac{(1-3\beta)}{(2+2\beta)} \quad (1.5.31)$$

$$k = Y\alpha(\beta\gamma)^{-\beta} \cdot (1+\beta)^{(1+\beta)} \quad (1.5.32)$$

En general [48, 49, 145, 146], para describir el comportamiento curva R mediante la fractura de las probetas con indentaciones (método segundo), se utiliza solamente la ecuación (1.5.30). El coeficiente β determina si hay y cómo es de pronunciado el comportamiento curva R. Como se deriva a partir de la ecuación (1.5.31), si $\beta = 1/3$, el material no presenta el comportamiento curva R ($m = 0$, ecuación 1.5.24). La desviación desde $1/3$ hacia valores más altos es indicativa de la presencia del comportamiento curva R [145].

1.5.2.4. Efecto de las tensiones residuales constantes en el comportamiento curva R

Según Cai y col. [48, 49], es posible determinar las tensiones residuales (σ_R) en una estructura laminada utilizando la longitud de las grietas de indentación Vickers. Para ello se comparan las grietas de indentación obtenidas en un material con tensiones residuales (c_R) con las que se obtienen en el mismo material libre de tensiones residuales (c_0).

Teniendo en cuenta que no se aplica tensión ($\sigma_a = 0$), las grietas c_R se pueden expresar a partir de la ecuación (1.5.20):

$$K_C = \frac{\chi \cdot P}{c_R^{3/2}} + Y \sigma_R \cdot c_R^{1/2} \quad (1.5.33)$$

despejando el valor de $\chi \cdot P$ en la ecuación (1.5.5) y sustituyendo en la ecuación (1.5.33) se obtiene la expresión que define σ_R :

$$\sigma_R = K_C \cdot \frac{1 - (c_0/c_R)^{3/2}}{Y \cdot c_R^{1/2}} \quad (1.5.34)$$

donde: K_C es la tenacidad de material.

Capítulo 2

Planteamiento del trabajo

2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

2.1. Objetivos e hipótesis del trabajo

El objetivo principal de este trabajo ha sido el desarrollo y caracterización de materiales cerámicos con aplicaciones estructurales. Para ello, se propuso el diseño de materiales que combinaran reforzamiento a escalas microestructural y macroestructural, decidiendo aplicar el diseño de una estructura laminada.

Para procesar las estructuras laminadas, se propuso el desarrollo de un nuevo método de procesamiento. Para ello se ha investigado la técnica de laminación para la unión de cintas cerámicas en verde, fabricadas a partir de suspensiones acuosas y utilizando pequeñas adiciones de una emulsión polimérica como aglomerante. Para la formación de las uniones entre capas adyacentes se ha propuesto el uso de una dilución acuosa de la emulsión polimérica empleada como aglomerante como agente de unión en las interfaces. Como medio de control para optimizar las condiciones de laminación se ha propuesto el uso de las curvas tensión – deformación ingenieriles calculadas a partir de las curvas carga – desplazamiento registradas durante el proceso de prensado.

Se seleccionaron los compuestos de alúmina (Al_2O_3) / YTZP (t-ZrO_2 , estabilizada con 3 %mol. Y_2O_3). El reforzamiento a escala microestructural se planteó por la presencia de YTZP como segunda fase en la matriz de alúmina (apartado 1.2.1.). El reforzamiento a escala macroestructural se derivaría de tensiones residuales de compresión en las capas externas (apartado 1.2.2.1.1.).

Los mecanismo de reforzamiento empleados se propusieron para obtener un comportamiento mecánico mejorado, con los valores de tensión de fractura y tenacidad más altos que los de los materiales de igual composición a la de las capas constituyentes y comportamiento curva R.

Como se señalo en el apartado 1.2.2.1.1. no se recogen en la literatura resultados claros que permitan determinar la razón principal de la presencia de comportamiento curva R en laminados con tensiones de compresión en las capas externas y la influencia de la magnitud de tensiones residuales en este comportamiento. Por lo tanto, además de conseguir el comportamiento mecánico mejorado, se tuvo como objetivo la determinación de la causa principal del comportamiento curva R en estas estructuras laminadas. Para ello se han propuesto dos diseños de estructuras, L1 y L2, que se muestra en la figura 2.1. Utilizando las composiciones seleccionadas para el estudio (A-5YTZP y A-40YTZP, apartado 1.3.3.) la aparición de tensiones residuales en las estructuras laminadas seleccionadas seria debida a las diferencias en los cambios volumétricos durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización.

Según el método analítico simplificado de las placas simétricas (apartado 1.2.2.1.), los diseños seleccionados (figura 2.1.) someterían a las capas de A-5YTZP a tensiones residuales de compresión de -182 MPa y -267 MPa para las estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente. Mientras las capas de composición A-40YTZP estarían sometidas a tensiones residuales de tracción de 235 MPa y 167 MPa para las estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente. Esta distribución de tensiones residuales, donde las capas exteriores son del mismo espesor (430 μm) y están sometidas a distintas

magnitudes de tensiones residuales, se propuso para evaluar la influencia de la magnitud de tensiones residuales en el comportamiento mecánico de los materiales.

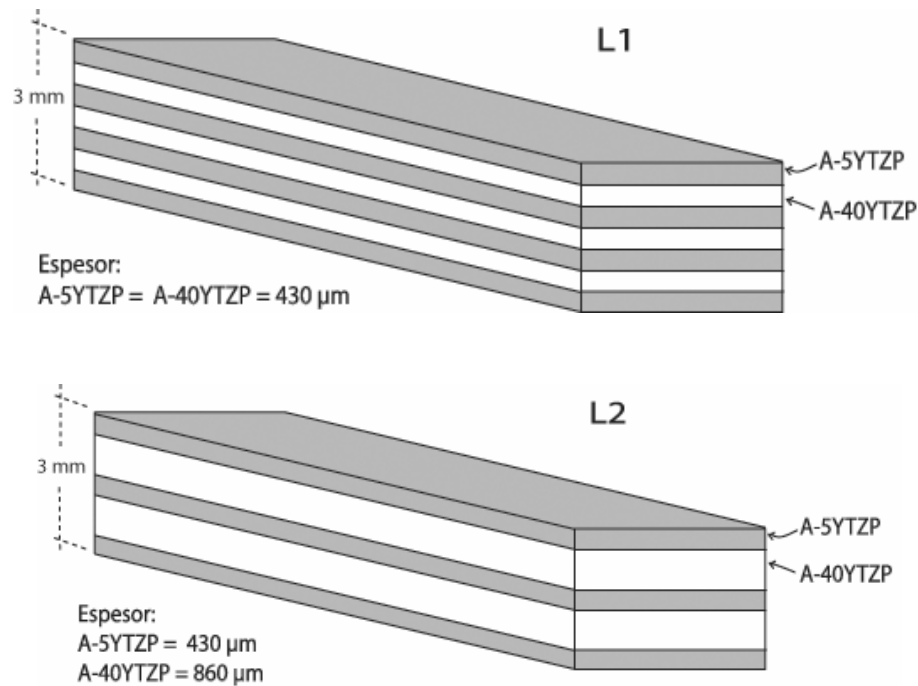


Figura 2.1. Diseños de las estructuras laminadas seleccionados para el estudio.

- a) L1.
- b) L2.

2.2. Metodología de trabajo

Como primera aproximación al problema, se investigó la posibilidad de fabricar piezas monolíticas a partir de cintas con las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP, para establecer las condiciones óptimas de trabajo, y así obtener materiales libres de defectos en las interfaces entre las laminas.

Se han utilizado las técnicas de observación de las secciones transversales de las piezas sinterizadas tales como liquido penetrante con luz

ultravioleta y microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis de los defectos.

Una vez optimizado el método de procesamiento de los materiales monolíticos se procedió a la optimización de los parámetros de procesamiento para obtención de los materiales laminados sin defectos desarrollados durante la sinterización (apartado 1.2.2.1.).

En cuanto a la caracterización mecánica de los materiales, en este trabajo se planteó un estudio sobre los parámetros tensión de fractura y tenacidad de fractura. Se aplicaron técnicas basadas en indentaciones (apartado 1.5.2.3.) para el estudio de posible comportamiento curva R en los materiales.

El estudio del comportamiento mecánico de los laminados propuestos (figura 2.1.) se realizó en función de las propiedades de los materiales monolíticos, observaciones fractográficas y la magnitud y distribución de las tensiones residuales presentes.

Dado que el principal mecanismo de reforzamiento a nivel macroestructural que se pretendía activar en las estructuras laminadas seleccionadas (figura 2.1.) eran las tensiones residuales, se ha prestado mucha atención a su evaluación, para lo cual se aplicaron cuatro métodos diferentes. El primero, basado en las soluciones analíticas (apartado 1.2.2.1.), se utilizó como herramienta de diseño de las estructuras laminadas y sirvió para determinar el orden de magnitud y el signo de las tensiones residuales. Los tres últimos métodos seleccionados para este trabajo se han utilizado para determinar, no sólo la magnitud y el signo de las tensiones residuales, sino también, el perfil de la distribución de las mismas en función del espesor de las capas. Estos métodos son el análisis por elementos finitos (AEF) y las técnicas

experimentales de piezo-espectroscopia de fluorescencia y de las indentaciones Vickers.

Capítulo 3

Métodos y técnicas experimentales

3. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Procesamiento de los materiales

En este apartado se presentan las características principales de los polvos de partida utilizados en la preparación de las suspensiones para colaje en cinta y de las técnicas utilizadas para su caracterización.

Asimismo se presentan las condiciones experimentales y de preparación para el estudio y optimización del procesamiento de materiales laminados utilizando las cintas cerámicas obtenidas mediante el colaje en cinta por medio acuoso.

3.1.1. Materias primas y su caracterización

Los polvos de partida fueron alúmina de la marca Condea HPA-0.5 (Alemania) y zircona tetragonal policristalina estabilizada con 3 % molar de Y_2O_3 (YTZP), de la marca Tosoh TZ-3YS (Japón). La composición química de los polvos cerámicos proporcionada por los fabricantes está recogida en la tabla 3.1. Como medio de dispersión se utilizó agua destilada. El defloculante utilizado fue Dolapix CE-64 de la marca Zschimmer & Schwarz (Alemania) que es una sal amónica de un polielectrolito policarboxílico. El aglomerante utilizado fue una suspensión al 50 % en peso de acrilato-estireno en agua Mowilith DM765 proporcionado por la marca Celanese (España) con un tamaño medio de partícula $d_{50} = 0.05-0.15 \mu m$ y temperatura transición vítrea $T_g = -16^\circ C$ y $pH < 8.5$.

La caracterización de los polvos de partida se ha llevado a cabo mediante las siguientes determinaciones.

Compuesto	Al ₂ O ₃ (Condea HPA 0.5)	YTZP (Tosoh, TZ-3YS)
	% en peso	
Al ₂ O ₃	99.99	0.005
ZrO ₂	--.--	95.00
Y ₂ O ₃	--.--	4.98
SiO ₂	0.002	0.002
Na ₂ O	0.003	0.003
Fe ₂ O ₃	0.001	0.004

Tabla 3.1. Composición química de los polvos cerámicos empleados.

La **densidad real** de los polvos fue determinada por medio de un multipicnómetro de gas, He/Aire Quantachrome Corporation (EE.UU.). Se realizaron cinco medidas para cada polvo y se determinó una variabilidad inferior al error estimado para esta técnica (aproximadamente un 5 %).

La **superficie específica** de los polvos de partida se determinó mediante el método volumétrico de adsorción de N₂, a la temperatura del N₂ líquido, sobre la superficie del polvo, según la aproximación de la teoría BET (Brunauer, Emmet, Teller). El equipo utilizado fue un Monosorb de la marca Quantachrome Corporation (EE.UU.). La calibración del aparato se realiza mediante la inyección de un volumen conocido de N₂ (1 ml). Las muestras se desgasificaron por medio de una corriente del gas durante 1 hora a 180 °C. Se realizaron cinco medidas para cada polvo y se determinó una variabilidad inferior al error estimado para esta técnica (aproximadamente un 7 %).

La determinación del **tamaño de partícula** se realizó en un analizador láser Malvern, Mastersizer (Reino Unido) basado en la teoría de dispersión de la luz láser de bajo ángulo (Low angle laser light scattering, LALLS). La fuente de luz es un láser de He-Ne ($\lambda=632.8$ nm). Para partículas submicrónicas se

considera la teoría de Mie, que describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesario conocer el índice de refracción del material estudiado a la longitud de onda de la fuente del láser (1.76 y 2.15 para Al_2O_3 y t- ZrO_2 respectivamente).

La muestra, previamente dispersada y homogeneizada en agua destilada, con el defloculante seleccionado, se introduce en la unidad de dispersión del equipo y es impulsada a la célula óptica de medida, manteniendo la agitación. Se realizan automáticamente 3 medidas para cada muestra.

Las **fases cristalinas** presentes se determinaron mediante difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro modelo D5000 de la marca Siemens (Alemania) con la radiación $K\alpha$ del cobre caracterizada por las líneas $K\alpha_1$ ($\lambda=1.54051 \text{ \AA}$) y $K\alpha_2$ ($\lambda=1.54431 \text{ \AA}$), filtro de níquel y un colimador del detector de 0.1 mm.

Las condiciones para todas las medidas fueron: voltaje de 50 KV, intensidad de 30 mA, velocidad de rotación de la muestra de 30 rpm, intervalo entre pasos de 0.05° y un tiempo de medida en cada paso de 1 segundo entre los valores de 2θ de 15° y 75° en la modalidad de registro continuo.

Los difractogramas obtenidos fueron analizados utilizando los patrones ASTM: 42-1468 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 83-113 (t- ZrO_2), y 37-1484 (m- ZrO_2).

3.1.2. Preparación y caracterización de las suspensiones

El valor de viscosidad obtenido para distintas concentraciones de defloculante y para diferentes contenidos en sólidos ha sido el parámetro

utilizado para optimizar las condiciones de preparación de las suspensiones concentradas.

3.1.2.1. Preparación de las suspensiones concentradas

Para la preparación de las suspensiones de A-5YTZP y A-40YTZP la secuencia de adición de los componentes fue la siguiente: en primer lugar se añade al agua desionizada la cantidad de defloculante Dolapix CE64 correspondiente a la proporción seleccionada para la mezcla de polvos. El polvo minoritario se añade el primero y después el polvo cuya cantidad es superior para obtener una mejor dispersión [149]. Tras la adición de todo el polvo, las suspensiones se mantuvieron en agitación un tiempo de estabilización de 5 minutos antes de pasar a la molienda. Se usó un agitador de imán y se controló la temperatura de la suspensión (≈ 20 °C). Finalmente, la molienda se realizó en un molino de alúmina con bolas del mismo material a una velocidad de rotación constante durante 4 horas.

3.1.2.2. Caracterización reológica

Para la fabricación de cada uno de los materiales propuestos en el apartado 1.3.3. (A-5YTZP y A-40YTZP) se analizaron suspensiones acuosas de alúmina e YTZP con varios contenidos en defloculante (Dolapix CE-64) y sólidos, sin y con aglomerante (Mowilith DM-765). El contenido de defloculante utilizado fue desde 0.3 hasta 1.0 % en peso con respecto al contenido de sólidos. El contenido de aglomerante fue 5 % en peso con respecto al contenido de sólidos.

En primer lugar se realizó la caracterización de las suspensiones de alúmina e YTZP independientemente, para optimizar el contenido de defloculante. Para ello se utilizó las suspensiones de alúmina con 45 % en volumen (70 % en peso) de contenido en sólidos y de circona con 43 % en volumen (83 % en peso) de contenido en sólidos.

En segunda etapa de estudio reológico, se estudió el efecto de la concentración de sólido y la temperatura de trabajo para las suspensiones de las mezclas con las composiciones seleccionadas. Para ello se prepararon las suspensiones con contenido en sólido de 45, 47 y 50 % en volumen, con el contenido de defloculante óptimo.

La caracterización reológica de las suspensiones se realizó en un reómetro RS50, marca Haake (Alemania) con un sensor de doble cono-placa (de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo de cono) con capacidad para un volumen de muestra de aproximadamente 5 ml. Este equipo permite controlar la temperatura de medida así como efectuar medidas reológicas en las que la temperatura es una variable. Se han realizado medidas usando tres modos de operación:

Modo de velocidad controlada (Controlled Rate, CR). Se somete la suspensión a analizar a velocidades de cizalla crecientes y se determina el esfuerzo producido en cada punto y, a partir de él, se determina la viscosidad de la suspensión. Se ha considerado un ciclo en el que se aumenta la velocidad de cizalla de 0 a 1000 s^{-1} en 5 minutos, se mantiene la velocidad de cizalla en 1000 s^{-1} durante 2 minutos y se vuelve a reducir la velocidad de 1000 a 0 s^{-1} en 5 minutos.

Modo de esfuerzo controlado (Controlled Stress, CS). Se impone un gradiente de esfuerzo y se mide la deformación o velocidad de cizalla que produce. Esta medida se usó para obtener el punto de flujo en la zona de baja cizalla a partir de la representación doble logarítmica del esfuerzo frente a la deformación [115]. Se usó un valor de esfuerzo máximo de 5 Pa.

Ensayos de viscosidad frente la temperatura. Se ha utilizado el rango de temperatura entre 5 y 30 °C para efectuar medidas de viscosidad con una velocidad de cizalla constante de 1000 s^{-1} .

3.1.3. Colaje en cinta

Para la obtención de las cintas cerámicas, se utilizó una máquina de colado de fabricación propia (figura 3.1.). Dicha máquina está configurada para la producción de cintas mediante el movimiento del carro de contenedor, manteniendo el sustrato fijo. Este tipo de configuración está diseñado para la producción de cintas en lotes de aproximadamente 1 m de longitud. La fase móvil está constituida principalmente por dos módulos, el contenedor deslizante y el sistema impulsor del contenedor.

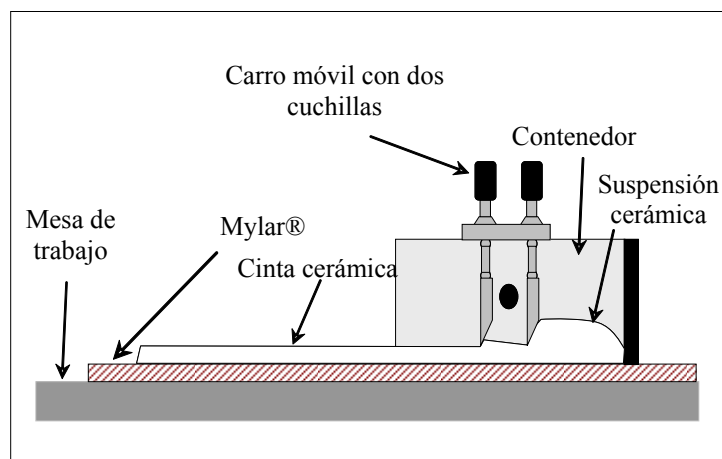


Figura 3.1. *Dispositivo de colaje en cinta utilizado en este estudio.*

El **contenedor** está fabricado con acero inoxidable para impedir contaminación de las suspensiones debido a la acción corrosiva de los componentes utilizados en la fabricación de las suspensiones sobre otro tipo de moldes. El contenedor está provisto de un sistema doble de cuchillas, cuya altura puede ser regulada mediante tornillos micrométricos. El contenedor está compuesto por tres partes principales: receptáculo con capacidad variable de 332.5, 665 y 1045 cm³ (figura 3.2.a), dos cuchillas (figura 3.2.b) y el sistema de regulación de la altura de las dos cuchillas (figura 3.2.c). El sistema de doble cuchilla fue seleccionado debido a que proporciona un mejor control de espesor de la cinta producida. La anchura del depósito, y por tanto, de las cintas producidas antes del secado, es de 10 cm. La longitud de las cintas

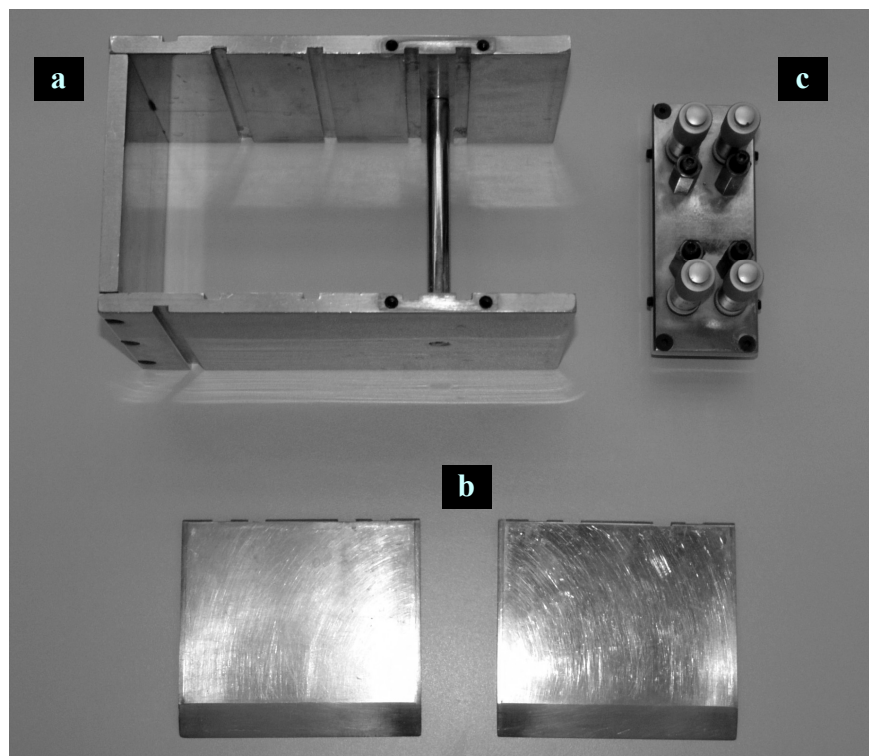


Figura 3.2. Composición del contenedor utilizado para el colaje en cinta:

- a) Receptáculo con capacidad variable.
- b) Cuchillas.
- c) Sistema de regulación de espesor de cintas.

coladas fue de 50 – 80 cm, dependiendo del volumen de suspensión disponible en cada caso.

El sistema impulsor del carro produce el movimiento mediante la conversión de movimiento rotatorio a movimiento lineal por un cilindro mecánico sin vástago marca NEF IPIRANGA (Portugal), cuyo carro se mueve por el desplazamiento de una tuerca deslizante a través de un husillo con bolas laminadas. Dicho movimiento rotatorio es producido por un motor eléctrico trifásico de 0.37 HP de potencia, alimentando por corriente alterna de 230 V y con un rango de frecuencias de trabajo de 2.5 y 50 Hz. La velocidad es controlada mediante un panel de control electrónico Micromaster 420, marca SIEMENS (Alemania), en el cual se puede seleccionar la frecuencia suministrada al motor que corresponde con una velocidad del carro según la curva de calibración que se muestra en la figura 3.3.

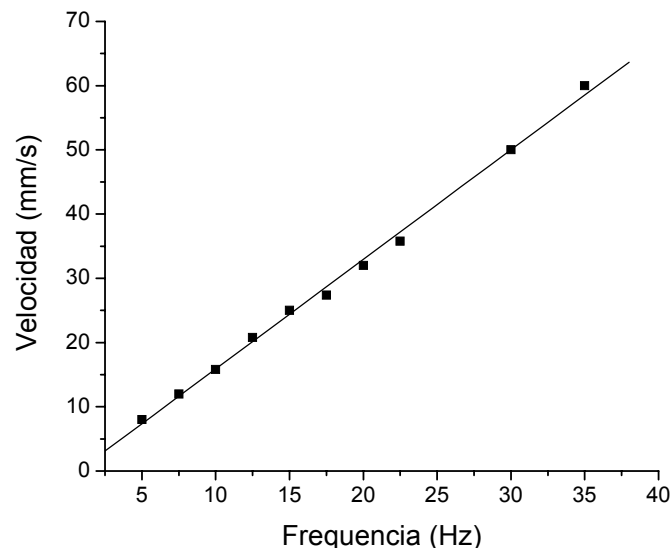


Figura 3.3. Curva de calibración de la velocidad del carro móvil. La frecuencia de corriente suministrada al motor y la velocidad del sistema propulsor correspondiente.

La maquina está montada en una mesa de granito, con el fin de evitar vibraciones externas que puedan dar lugar a la formación de pliegues en las cintas. Además, todo el sistema está dentro de una cámara, mediante la cual se puede aislar de corrientes de aire que pueden dar lugar a variaciones del proceso de secado de cintas. Dicha cámara está provista de un extractor de aire mediante la cual se puede acelerar el proceso de secado.

La fabricación las cintas se realizó utilizando las velocidades del carro necesarias para obtener las velocidades de cizalla idóneas, determinadas a partir de los ensayos CR en base de la caracterización reológica de las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP. La velocidad de colado puede relacionarse con la velocidad de cizalla seleccionada mediante la expresión [150]:

$$Velocidad_de_cizalla = \frac{velocidad_de_colado}{apertura_de_cuchillas} \quad (3.1.1)$$

La altura de las cuchillas fue fijada a 500 μm .

El sustrato de colaje utilizado fue Mylar®. Este tipo de sustrato es usado industrialmente y reduce la adhesión de las cintas a él. Para minimizar la adhesión posible de las cintas al sustrato Mylar® se aplicó una película de grasa sobre éste [151].

El secado de las cintas se llevo a cabo en la misma mesa de colado de cinta durante 24 horas a temperatura ambiente. El secado posterior de las cintas se realizo en un estufa durante 48 horas a 60 °C.

3.1.4. Laminación de las cintas por apilamiento

Con el fin de evaluar la posibilidad de obtener piezas mediante laminación de las cintas cerámicas obtenidas, se apilaron en primer lugar seis capas con la misma composición, geometría y tamaño, para obtener muestras monolíticas de A-5YTZP y A-40YTZP. Antes de apilar las cintas, se aplicó entre ellas una capa fina de agente adhesivo con un pincel. Como agente adhesivo se investigaron disoluciones acuosas al 5, 25 y 50 % en peso de la misma emulsión aglomerante utilizada en la composición de las cintas Mowilith DM 765. El proceso de apilamiento fue seguido mediante las curvas de tensión – deformación ingenieriles durante el proceso de prensado de las pilas de cintas, que se denominaran “piezas”, en lo que sigue. Las cintas fueron sometidas a dos tratamientos diferentes previos al prensado. El primero, referido como tratamiento "vía seca", consistió en la aplicación del agente adhesivo directamente sobre las cintas cerámicas secas. El segundo, referido como tratamiento "vía húmeda", consistió en la aplicación del adhesivo sobre cintas cerámicas que previamente habían sido sumergidas en agua destilada durante un minuto, a temperatura ambiente.

A lo largo del trabajo las piezas en verde obtenidas serán denominadas como "secas" y "húmedas", en función de las características de tratamiento previo de las cintas constituyentes.

La presión sobre las pilas de cintas se aplicó mediante una máquina universal de ensayos mecánicos Microtest SA (España) con dos placas de compresión de acero. Con objeto de evitar la fricción entre las placas y las piezas, estas últimas fueron posicionadas entre dos láminas de Mylar®. No se

utilizó troquel de prensado para evitar fricciones laterales adicionales. La presión se aplicó utilizando una velocidad de desplazamiento del puente de carga de 0.05 mm/min. La carga (precisión de la célula de carga 100 N) y el desplazamiento (precisión 1 μm) fueron registrados durante el proceso de prensado. A partir de estos datos, se calcularon las curvas tensión - deformación ingenieriles, asumiendo compresión uniaxial y utilizando las dimensiones iniciales de las cintas. Dados las pequeñas cantidades de aditivo presentes en las cintas no era de esperar una expansión significativa de los discos bajo los platos de compresión, por lo que se asumió que la presión aplicada era igual a tensión ingenieril. Para niveles altos de presión (≈ 90 MPa), se registraron las curvas carga - desplazamiento de dos piezas de cada composición, mientras que en el rango de tensiones bajas (3-20 MPa) se analizaron cinco piezas de cada composición.

3.1.5. Colaje en molde de escayola

Con el fin de obtener los materiales de referencia, se han fabricado piezas monolíticas de composición A-5YTZP y A-40YTZP, utilizando el colaje en molde de escayola para su conformado en verde.

Dichas piezas monolíticas se obtuvieron por filtración de las suspensiones con un contenido en sólidos de 45 % en volumen en moldes fabricados con escayola comercial de la marca Hebor S. A. (España), tipo Alamo 70, con una relación agua /escayola de 70/100, que ha sido descrita en la literatura como la más idónea para el colaje de suspensiones [152]. Para el colaje de las piezas se utilizaron moldes de superficies planas de $70 \times 70 \times 12.5 \text{ mm}^3$ con las

paredes laterales cubiertas por un material plástico, de modo que en estas superficies no se produce filtración y, por lo tanto, no se deposita material.

Las suspensiones, una vez estabilizadas, se vierten sobre los moldes procurando no originar burbujas durante el llenado. Se sigue rellenando a medida que progresa la filtración. El proceso de filtrado es de duración variable, superior a 3 ó 4 horas para las piezas de materiales monolíticos de unos 10 mm de espesor, por lo que el molde se sigue llenando a medida que progresa la filtración con objeto de evitar la aparición de defectos internos.

Se dejó pasar un tiempo superior a 24 horas antes de la extracción de las piezas del molde. Una vez extraídas las piezas, se dejaron secar durante 48 horas a temperatura ambiente antes de su posterior manipulación.

3.2. Caracterización de los materiales en verde

3.2.1. Densidad

La densidad de las cintas en verde se calculo a partir del peso de discos (diámetro $\varnothing = 26$ mm), obtenidos por corte de la cinta mediante un troquel, y las dimensiones de los discos medidas con un calibre. Se realizaron medidas de tres muestras, considerando como valor la media y como error, la desviación estándar de las medidas.

Para determinar la densidad de las piezas apiladas y las coladas se ha utilizado el método de Arquímedes usando mercurio como fluido para la inmersión de las muestras. La determinación de la densidad se realizó sobre piezas secadas en una estufa durante 48 horas a 60 °C. El mercurio recubre la pieza sin penetrar en los poros. Se utilizó un dispositivo acoplado a una balanza de precisión PE 300, marca Mettler (Suiza), para medir el empuje

sufrido por las muestras sumergidas en el mercurio. Para el cálculo se empleó la siguiente ecuación:

$$\rho_{verde} = \left(\frac{M}{E_{Hg} + P_m} \right) \cdot \rho_{Hg} \quad (3.2.1)$$

dónde: ρ_{verde} es la densidad aparente del material, M es la masa de la muestra, E_{Hg} es el empuje de la muestra sumergida en el mercurio y ρ_{Hg} es la densidad del mercurio a la temperatura de medida.

Las densidades relativas fueron calculadas utilizando valores de densidad teórica de 3.99 g/cm³ para la alúmina y 6.10 g/cm³ para la YTZP, que corresponden a los patrones ASTM: 42-1468 (α -Al₂O₃) y 83-113 (t-ZrO₂ estabilizada con 3 %mol. Y₂O₃). Para las mezclas se calculó el valor de densidad teórica usando la ley de mezclas, ecuación (1.3.1), con la fracción volumétrica de cada fase. Se realizaron medidas de tres muestras, considerando como valor la media y como error la desviación estándar de las medidas.

3.3. Sinterización de los materiales

Para determinar el tratamiento térmico óptimo en la fabricación de los materiales se realizaron ensayos de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) sobre los materiales monolíticos obtenidos, con objeto de seleccionar un tratamiento térmico adecuado para la eliminación de los aditivos. Una vez establecidas las condiciones de sinterización, en el dilatómetro se reprodujeron los tratamientos térmicos seleccionados para cuantificar los cambios dimensionales experimentados por los materiales monolíticos durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización.

3.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Se utilizó un analizador ATD-TG modelo STA 409, marca Netzsch (Alemania), que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2, marca Netzsch (Alemania) para el horno. En este equipo se realizan de manera simultánea los análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

El material de referencia utilizado fue α -Al₂O₃ calcinada. La temperatura máxima de trabajo fue 1550 °C y se emplearon velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Para el análisis se usaron trozos de piezas en verde con un peso de aproximadamente 400 mg. La precisión de la microbalanza usada en el análisis termogravimétrico es de 0.05 mg.

3.3.2. Dilatometría

Los dilatómetros registran la variación de la longitud de la muestra al cambiar la temperatura. Esta variación dimensional se transmite a través de un palpador a un captador.

El estudio dilatométrico de las muestras se ha realizado mediante un dilatómetro Setsys 16/18, marca Setaram (Francia), cuyos soporte y palpador son de alúmina de alta pureza. Este equipo es capaz de alcanzar una temperatura de 1800 °C en atmósfera oxidante o inerte, y posee una sensibilidad de 0.04 µm. Las medidas se han realizado usando probetas planoparalelas para hacer que las contracciones o expansiones de la muestra sean correctamente detectables por el palpador. Para las piezas obtenidas por

prensado de las cintas individuales los cambios dimensionales se han medido en dirección longitudinal de las cintas.

Las medidas se llevaron a cabo en aire sobre probetas de $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$, empleando velocidades de calentamiento y enfriamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ hasta $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tratamiento isoterma de 2 h a la máxima temperatura. El calibrado del equipo se realizó con cilindros de platino.

3.3.3. Sinterización

Los materiales se sinterizaron en un horno de cámara de la marca Termiber (España), cuya temperatura máxima de trabajo es $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. La cámara está fabricada en fibra de alúmina y tiene unas dimensiones de $30 \times 15 \times 20 \text{ cm}^3$, con 6 elementos calefactores de disiliciuro de molibdeno en las paredes laterales y el termopar situado en la pared posterior. El horno posee un controlador de temperatura Jumo, Dicon Pr (Alemania).

La sinterización se llevó a cabo con velocidades de calentamiento y enfriamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ hasta $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tratamiento isoterma de 2 h a la máxima temperatura.

3.4. Caracterización de los materiales sinterizados

3.4.1. Densidad y porosidad abierta

La determinación de la densidad se realizó por el método de Arquímedes utilizando agua destilada como fluido de inmersión. Se ha seguido el método establecido en la norma EN 1389:2003. Para ello se ha utilizado una cesta suspendida de un brazo de una balanza monoplato de precisión PE 300, marca

Metler (Suiza), que permite medir el peso de las muestras sumergidas en el agua. Durante la inmersión de las muestras en agua, se aplicó vacío con una bomba rotatoria (aproximadamente 1 Torr) durante 10 minutos para conseguir una mejor saturación de la porosidad abierta.

El valor de la densidad (ρ) y el valor porcentual de la porosidad abierta (π_a) viene dado por:

$$\rho = \left(\frac{M_{muestra}}{M_{saturado} - M_{sumergido}} \right) \cdot \rho_{agua} \quad (3.4.1)$$

$$\pi_a = \left(\frac{M_{saturado} - M_{muestra}}{M_{saturado} - M_{sumergido}} \right) \cdot 100 \quad (3.4.2)$$

dónde: $M_{muestra}$ es la masa de la muestra seca (en estufa a 60 °C durante 48 horas), $M_{sumergido}$ es la masa de la muestra sumergida en el líquido, $M_{saturado}$ es la masa de la muestra saturada de agua (se seca ligeramente con una gamuza para quitar el agua en la superficie e inmediatamente se pesa), y ρ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura de medida.

Las densidades relativas fueron calculadas según procedimiento descrito en apartado 3.2.1. Se realizaron medidas de tres muestras, considerando como valor la media y como error, la desviación estándar de las medidas.

3.4.2. Identificación y análisis cuantitativo de fases cristalinas

Para la identificación y análisis cuantitativo de las fases cristalinas se usaron muestras de los materiales sinterizados sin moler, para evitar la posible transformación martensítica de la circonita. Se utilizaron la metodología y el equipo indicados en el apartado 3.1.2.3 para la caracterización mineralógica de los polvos de partida.

3.4.3. Caracterización microestructural

3.4.3.1. Preparación de muestras

La secuencia general de preparación de muestras para su caracterización microestructural comienza con el corte por la mitad de las piezas prensadas (diámetro $\varnothing = 26$ mm) para obtener una sección transversal de toda la longitud de un diámetro de la muestra. Se utilizó una microcortadora modelo Low Speed Saw, marca Buehler (EE.UU), de disco circular impregnado de diamante de 1.3 μm y refrigerada por alcohol. El corte se realizó usando bajas velocidades de corte (100 rpm) y pequeños pesos (150 g) para minimizar posibles daños superficiales de la muestra.

Para revelar los defectos a nivel macro-estructural se utilizó un **liquido penetrante**. Las secciones transversales de las piezas sinterizadas fueron sumergidas en líquido penetrante y posteriormente examinadas con una lente binocular empleando luz ultravioleta. Esta técnica es muy eficaz y rápida para detectar los defectos macro-estructurales sin necesidad de pulir las muestras.

Para revelar las características microestructurales se utilizaron varios procesos, previos a la observación:

Las muestras cortadas se embutieron en una resina Epofix – EPOES de la marca Struers (Dinamarca) que fragua a temperatura ambiente al ser mezclada con un endurecedor Epofix – EPOAR de la marca Struers (Dinamarca) sin sufrir apenas retracción y adquiriendo una dureza adecuada para el proceso de pulido. Las muestras se sitúan en el centro de moldes de 25 mm de diámetro, que se llenan de la mezcla resina-endurecedor.

Se ha seguido el método de desbaste y pulido propuesto por la marca Buehler (EE.UU.) y, optimizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio, que consta de las siguientes etapas:

Desbastado grueso en un disco con un tamaño de diamante de 40 μm , seguido de un desbastado fino con papel de carburo de silicio P800, equivalente a 22 μm . Se utiliza una velocidad de rotación de la pulidora de 200 rpm, una presión de 10-12 N y agua como lubricante y refrigerante.

El pulido se realizó en dos etapas usando una suspensión de diamante de 6 y 3 μm sobre paños de Nylon© y seda respectivamente lubricados con una mezcla comercial de alcohol y aceite DP-lubricant blue, de la marca Struers (Dinamarca). Se utilizó una velocidad de rotación de 150 rpm, con una presión de 10-12 N.

El acabado se llevó a cabo utilizando una suspensión de alúmina coloidal, de la marca Buehler (EE.UU.), con un tamaño de partícula de 0.05 μm , en un paño de terciopelo. Se usó una velocidad de rotación de 150 rpm y prácticamente sin presión (<5 N).

Los tiempos de permanencia en cada etapa varían según las características de cada material, por lo que las muestras se mantienen en cada una de las etapas hasta observar en el microscopio óptico un aspecto superficial constante, que no mejora incrementando el tiempo de permanencia. En toda la secuencia de desbastado y pulido se utilizó una pulidora automática Phoenix 4000 de la marca Buehler (EE.UU.).

Para revelar los bordes de grano y facilitar la observación en el microscopio electrónico se utilizó **ataque térmico** sobre muestras pulidas. Se

utilizó un ataque térmico a 1400 °C durante 1 minuto, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min.

Para revelar los bordes de grano y limpiar la muestra cuando el ataque térmico puede afectar los parámetros observados en el microscopio electrónico se utiliza el **ataque químico** sobre muestras pulidas. Se utilizó un ataque químico con ácido fluorhídrico (HF) al 10 % vol. durante 15 min.

3.4.3.2. Microscopía óptica de luz reflejada

Para ver la evolución de las distintas etapas del pulido y para una primera evaluación del aspecto final de los materiales, se realiza la observación mediante microscopía óptica de luz reflejada, utilizando un microscopio óptico modelo H-P1, de la marca Carl-Zeiss (Alemania), que incorpora un equipo fotográfico Sony CCD-IRIS con video cámara DCX-107P (Japon).

Este método se ha utilizado para medir el espesor de las capas en las estructuras laminadas así como para controlar el proceso de preparación de las muestras para los ensayos mecánicos.

3.4.3.3. Microscopía electrónica de barrido

El estudio por microscopía electrónica de barrido de los materiales sinterizados se ha realizado sobre las superficies pulidas de los materiales y sobre las superficies de fractura de las muestras ensayadas para la determinación de la tensión de fractura y tenacidad de fractura (apartados 3.4.5.6. y 3.4.5.7.).

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo DSM 950, marca Zeiss (Alemania) con un poder de resolución de 7 nm y una profundidad de campo de 50 nm. El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV.

Así mismo, en ciertas ocasiones se utilizó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo modelo S-4700, marca Hitachi (Japón) con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de aceleración empleado fue de 20 kV.

Las muestras fueron previamente metalizadas, para hacerlas conductoras, mediante la deposición en vacío de una capa de oro aproximadamente 100 Å sobre las superficie de las cintas.

3.4.3.4. Tamaño de grano

La determinación del tamaño medio de grano (d_{50}) se llevó a cabo sobre las micrografías características obtenidas con el microscopio electrónico de barrido mediante el método de intersección lineal de Fullmann [153, 154] para materiales de dos fases. Se ha considerado un total de aproximadamente 300 granos de alúmina y 100 granos de YTZP en cada una de las composiciones estudiadas.

Cuando el compuesto consta de dos fases, A y B, el tamaño de grano medio de la fase A (d_A) se calcula según la ecuación:

$$d_A = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\left(\frac{N_{IL}}{L} \right)}{\left(\frac{N_{GT}}{S} \right)} \quad (3.4.3)$$

donde: N_{IL} es el número total de intersecciones de granos A a lo largo de la línea de longitud L , N_{GT} es el número total de granos tipo A presentes en la micrografía de área S .

3.4.4. Determinación de las tensiones residuales mediante difracción de neutrones

La difracción de neutrones es una técnica no destructiva que se puede utilizar para determinar deformaciones y tensiones residuales en el interior de una pieza [155].

Se han caracterizado probetas fabricadas apilando once cintas en forma de disco (diámetro $\varnothing = 60$ mm) de la misma composición. En paralelo, se han preparado una serie de probetas de referencia por colaje en molde de escayola (apartado 3.1.5.). Las piezas sinterizadas fueron cortadas y rectificadas para obtener probetas con una geometría final de $40 \times 40 \times 5$ mm³.

Las tensiones residuales se determinaron mediante la técnica de difracción de neutrones utilizando el visualizador de deformación unitaria (SALSA), del ILL (Institut Laue-Langevin), situado en Grenoble (Francia). SALSA (Strain Analyser for Large Scale engineering Applications) [156, 157] es un nuevo difractómetro construido recientemente para la medida y análisis de tensiones residuales (figura 3.4.). Gracias a una gran tabla de acero situada detrás de todos los componentes (la mesa delta), el cambio en la longitud de la onda no requiere ningún reposicionamiento. En nuestro caso la longitud de la onda utilizada fue $\lambda = 2.06$ Å. La reflexión monocromática (311) de Si (enfoque doble) fue utilizada con un ángulo de subida de 85°. El detector plano (2D) con una apertura angular de valor aproximado de 5° fue montado en SALSA.

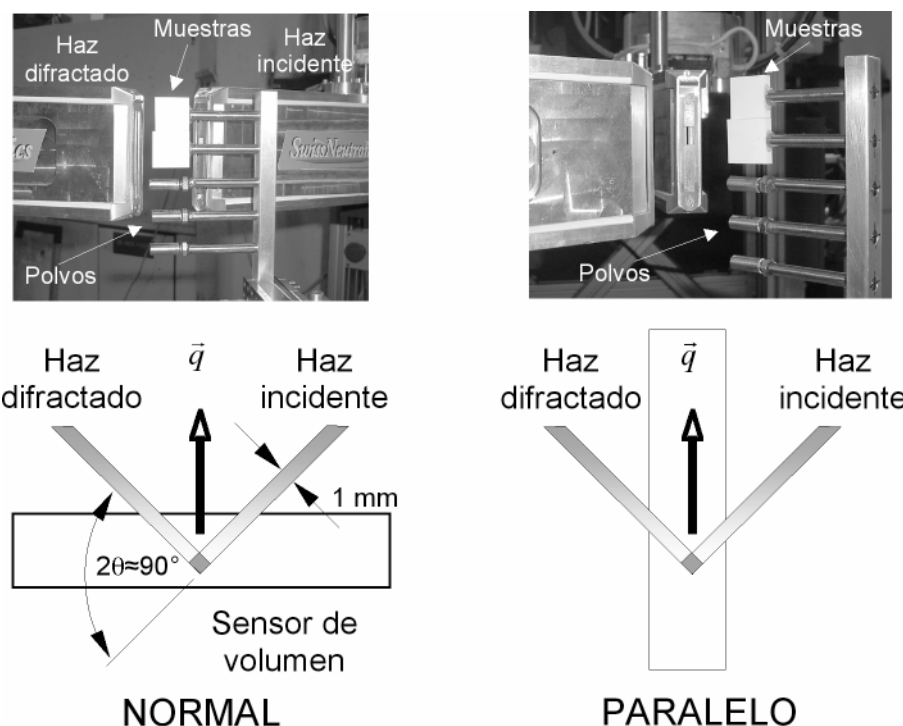


Figura 3.4. Fotografías y esquemas de la posición de las probetas empleada para medir tensiones residuales mediante difracción de neutrones en el equipo SALSA, en la dirección normal y paralela a la dirección de las capas.

Las monturas primarias y secundarias fueron utilizadas para montar las probetas. El sensor de volumen fue de $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$. El tiempo de adquisición varió entre 1 y 5 min para Al_2O_3 y desde 10 hasta 15 min para YTZP.

La deformación unitaria fue determinada en las dos fases, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e t-ZrO_2 , a través de todo el espesor de la probeta, con un paso de 0.4 mm en todos los casos. Se asumió que el estado de tensión era isótropo en el plano perpendicular a la dirección de compresión, por lo tanto sólo se midieron las deformaciones unitarias en las direcciones normal y paralela como se muestra en figura 3.4. El posicionamiento de las probetas con una alta precisión fue obtenido gracias al barrido inicial de la probeta. En el caso de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

fue realizada la medida de algunos puntos fuera de la probeta para averiguar la reproducibilidad de los escaneos de la entrada trazadas en la base de la intensidad de detector integrado.

Ambas reflexiones de 300 y 116 para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron detectadas cerca de $2\theta = 90^\circ$. El pico correspondiente al plano 116 fue seleccionado por ser más estrecho y más intenso que el de plano 300. Este plano un pico de Bragg en $2\theta = 80.0^\circ$ para la longitud de onda mencionada anteriormente. Mientras que para la t-ZrO₂, se seleccionó el pico correspondiente al plano (211) en $2\theta = 84.1^\circ$. Se observó un pico anterior, correspondiente al plano (103) en $2\theta = 82.8^\circ$, y se utilizó un modelo de ajuste basado en dos picos. El paquete informático utilizado para analizar los resultados experimentales y para obtener los parámetros de pico en cada punto es el indicado en la referencia [157].

La deformación unitaria para los grupos de planos (hkl) considerados puede ser obtenido por la variación en d-distancia:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0} \quad (3.4.4)$$

donde: ε_{hkl} es la deformación unitaria longitudinal en la dirección de vector de dispersión y d_{hkl}^0 es el espaciado de la red sin tensiones en la dirección de reflexión hkl . El valor de d_{hkl}^0 fue obtenido mediante la medida de los mismos polvos de fase única utilizados en la fabricación de las probetas, los cuales fueron depositados en recipientes de vanadio.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (116)	t-ZrO ₂ (211)
d_{hkl}^0 (Å)	1.60375 ± 0.00017	1.54239 ± 0.00033

Tabla 3.2. Los valores de espaciado de la red en un estado sin tensiones para las reflexiones indicadas.

Para todas las reflexiones implicadas en el escaneo de deformación unitaria se realizó un barrido de espaciado de la red frente a $\sin^2\psi$. Los valores de d_{hkl}^0 están recogidos en la tabla 3.2. Con estos datos se calcula la tensión empleando el modelo elástico adecuado, que se explicará más en detalle en la discusión de los resultados (apartado 5.1.3.).

3.4.5. Caracterización mecánica

3.4.5.1. Preparación de las probetas

Con objeto de estudiar las propiedades mecánicas de los materiales, se mecanizaron en verde (mesa de corte) las piezas (diámetro $\varnothing = 60$ mm) para obtener probetas con una geometría $6 \times 7 \times 45$ mm³.

Posteriormente a la sinterización, las superficies de las probetas se rectificaron con equipo de corte y rectificado, modelo RS50/25 de la marca GER (Alemania), para conseguir caras planoparalelas utilizando una muela de 250 mm de diámetro y 25 mm de espesor, con diamante de 181 μ m unido a la muela por proyección sobre ella.

Para los ensayos de flexión de probetas con y sin indentaciones, se pulió la cara en tracción en una pulidora Abrapol, de la marca Struers (Dinamarca), usando el procedimiento descrito anteriormente en apartado 3.4.3.1. Los cantos de las probetas se biselaron con papel de carburo de silicio.

En las probetas utilizadas para los ensayos de piezo-espectroscopía de fluorescencia (apartado 3.4.5.8.) se pulieron las caras laterales.

3.4.5.2. Propiedades elásticas

Las propiedades elásticas fueron determinadas usando el método dinámico, basado en la medida de la frecuencia de resonancia de piezas del material, ensayadas en flexión y torsión por impacto, con un equipo GrindoSonic MK5, de la marca J.W.Lemmens (Belgica).

Se han caracterizado piezas fabricadas apilando seis cintas en forma de disco (diámetro $\varnothing = 60$ mm) de la misma composición presadas utilizando una presión de 18 MPa y sinterizadas, sin ningún mecanizado después de la sinterización. Durante los ensayos se ha seguido el método establecido en la norma ASTM E-28 [158]. Se analizaron 4 probetas para cada material monolítico estudiado. A partir de los valores de las frecuencias detectadas, las dimensiones y densidades de las muestras se calcularon los valores del módulo de elasticidad (E), el módulo de cizalla (G) y el coeficiente de Poisson (ν) [158]. Se ha considerado valor medio de las medidas y como error, la desviación estándar.

3.4.5.3. Determinación de la tensión de fractura mediante ensayos bola sobre tres bolas

Se han caracterizado probetas fabricadas por apilamiento de siete cintas en forma de disco (diámetro $\varnothing 26$ mm) y prensadas usando las presiones máximas de 3, 8, 10, 15 y 18 MPa. Después de la sinterización las muestras tuvieron un diámetro aproximado de 20-21 mm y un espesor final de 2.8 – 3.3 mm.

Los ensayos biaxiales de bola sobre tres bolas (B3B) fueron llevados a cabo en las muestras sinterizadas sin ningún mecanizado previo. La distribución de las bolas en la probetas y la concentración de tensiones máximas durante el ensayo B3B se muestran en la figura 3.5. El dispositivo se montó en una máquina universal de los ensayos de prensado Zwick Z010, de la marca Zwick/Roell (Alemania). La presión fue aplicada mediante control en posición a una velocidad de 0.5 mm/min.

Para los ensayos, se utilizaron dos guías del dispositivo (figura 3.5.a); una de 20.3 y otra de 21.2 mm de diámetro. Las cuatro bolas de acero utilizadas en los ensayos tenían el diámetro de 15.1 mm.

Para cada nivel de presión y para cada composición investigada se han caracterizado tres probetas. La tensión de fractura (σ_f) fue calculada aplicando el método desarrollado por Kirstein y col. [159] basado en la teoría lineal-elástica para una placa fina axisimétrica, donde:

$$\sigma_f = -\frac{3 \cdot P}{4 \cdot \pi \cdot t^2} (\xi - \lambda) \quad (3.4.5)$$

cuando

$$\xi = (1 + \nu) \cdot \ln \left(\frac{b_r}{R} \right)^2 + \frac{(1 - \nu)}{2} \cdot \left(\frac{b_r}{R} \right)^2 \quad (3.4.6)$$

y

$$\lambda = (1 + \nu) \cdot \left[1 + \ln \left(\frac{R_a}{R} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \cdot \left(\frac{R_a}{R} \right)^2 \quad (3.4.7)$$

donde: P es la carga aplicada, t es el espesor de la probeta, ν es el coeficiente de Poisson del material, b_r es el radio de contacto de la bola de carga, R es el radio de la probeta y R_a es el radio de soporte (figura 3.5.b).

La observación de la superficie de fractura fue realizada inicialmente utilizando una lente binocular y posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido (apartado 3.4.3.3.).

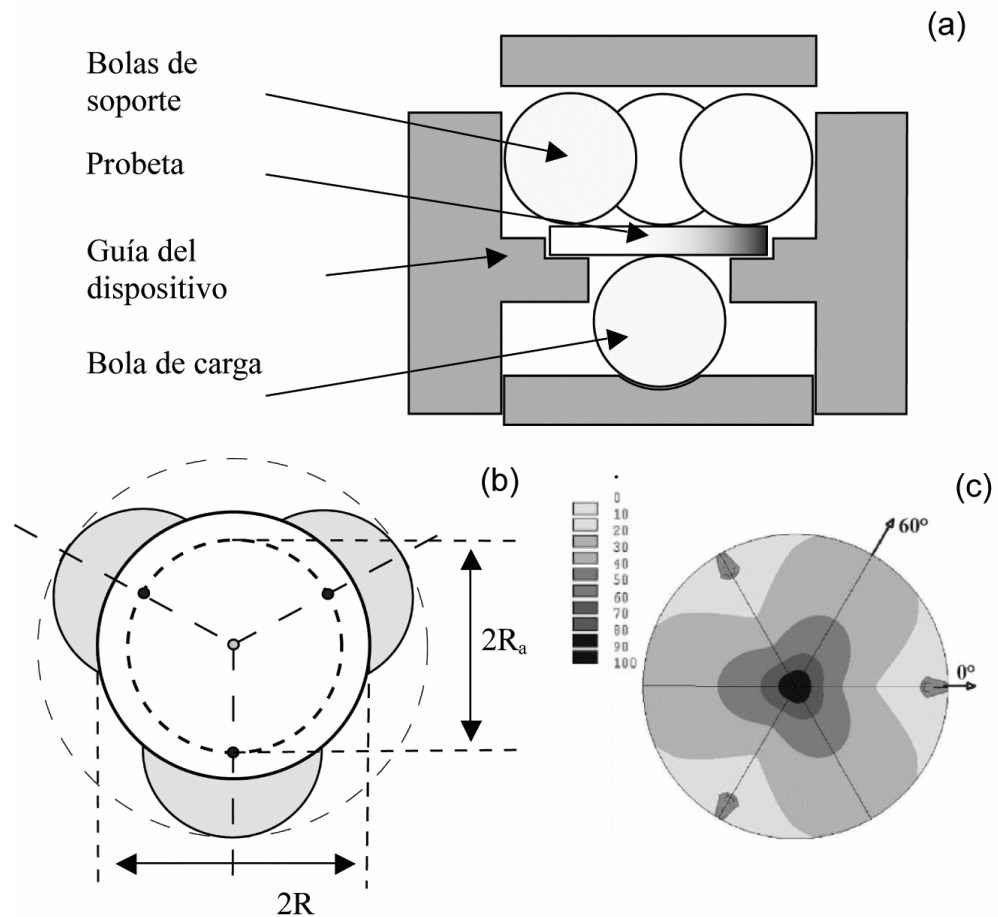


Figura 3.5. Ensayo de fractura de bola sobre tres bolas (B3B).

a) Posición de la probeta y las bolas en la guía del dispositivo durante el ensayo (Vista transversal).

b) Distribución de las bolas y la probeta durante el ensayo (Vista superior).

c) Ejemplo de cálculo por elementos finitos de la distribución de tensiones máximas durante el ensayo (vista desde la cara sometida a tensión).

3.4.5.4. Condiciones experimentales para los ensayos de indentación

Los ensayos de indentación se ha llevado a cabo usando un microindentador electromecánico de la marca Microtest (España), (figura 3.6.) desarrollado, calibrado y puesto a punto en el Instituto de Cerámica y Vidrio. El equipo consta de una mesa X-Y ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) para el posicionamiento de las probetas. La punta de diamante es una pirámide Vickers con un ángulo de 136° , fijada en la columna de carga que, a su vez, está situada en la parte central del marco de carga, junto con la célula de carga.

Los ensayos de indentación se realizaron sobre probetas con una superficie pulida según el procedimiento descrito anteriormente (apartado 3.4.3.1). La carga sobre la probeta se realizó usando una velocidad constante de 0.1 mm/min para el desplazamiento del marco de carga, utilizando las cargas (P) entre 10 y 400 N. Esta carga máxima se mantuvo durante 10 s y posteriormente se descargó a la misma velocidad anterior. Para todos los ensayos se registran los valores de tiempo, carga, desplazamiento del marco de carga y penetración. Utilizando la técnica de la microscopía óptica de luz reflejada (apartado 3.2.3.2) se ha realizado la observación cualitativa y cuantitativa de las huellas producidas en los ensayos de indentación. Se ha medido la diagonal de dichas huellas y la longitud de las grietas c (figura 1.15.a) con una precisión de $\pm 3 \text{ }\mu\text{m}$.



Figura 3.6. Fotografía de microindentador utilizado en los ensayos de indentación instrumentada.

3.4.5.5. Dureza Vickers

Para la determinación de la dureza Vickers (H_V) se emplearon los ensayos de indentación instrumentada descritos en el apartado anterior (3.4.5.4). Como se ha señalado en apartado 1.5.2.1, se ha utilizado la ecuación 1.5.2. para calcular la dureza Vickers de materiales investigados. Se realizaron cinco ensayos en cada material, considerando como valor la media y como error, la desviación estándar de las medidas.

3.4.5.6. Tensión de fractura en flexión

La tensión de fractura en flexión (σ_f) se determinó en probetas de $40 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$ mediante ensayos de flexión en 4 puntos, utilizando una máquina universal de ensayos modelo EM1/50/FR de la marca Microtest (España), con

una distancia entre apoyos de carga de 15 mm y de soporte de 30 mm, con una velocidad de desplazamiento de 0.05 mm/min. La tensión de fractura (σ_f) se calculó a partir de la carga máxima aplicada (P_{max}) y las dimensiones de la probeta según la ecuación para un material elástico y lineal:

$$\sigma_f = \frac{3P_{max} \cdot d_{rod}}{bh^2} \quad (3.4.8)$$

dónde: d_{rod} es el valor medio de la distancia entre los apoyos de carga y de soporte, b es el ancho de la probeta y h es la altura de la misma.

La observación de las superficies de fractura fue realizada inicialmente utilizando una lente binocular y posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido (apartado 3.4.3.3.).

Los valores de tensión de fractura (ecuación 3.4.8) se corrigieron para las probetas que presentaron el origen de la fractura en el interior con la distancia hasta la superficie de la probeta. Los valores que se indican son el valor medio y la desviación estándar de tres determinaciones.

3.4.5.7. Tenacidad de fractura y comportamiento curva R

Para determinar la tenacidad de fractura (K_{IC}) y el comportamiento curva R se han utilizado los dos métodos basados en indentaciones Vickers [146] descritos en el apartado 1.5.2.2.

Los ensayos de indentación se realizaron según el procedimiento descrito en apartado 3.4.5.4. sobre probetas con superficies pulidas según el procedimiento descrito anteriormente en apartado 3.4.3.1. Se han utilizado cargas de 10 – 300 N para probetas monolíticas (A-5YTZP y A-40YTZP) y 10 – 400 N para probetas laminadas (L1 y L2). Para cada nivel de carga se

ensayaron dos probetas monolíticas de cada composición y una probeta para cada estructura laminada. Los tamaños de las grietas de indentación se midieron mediante microscopía óptica, siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.4.3.4.

Como se muestra en la figura 3.7. se realizaron tres indentaciones Vickers en la línea del eje mayor con una separación de 2.5 mm entre ellas) en la cara de la probeta ($40 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$) sometida a tensión durante el ensayo de flexión. Las indentaciones se realizaron de tal modo que uno de los planos de la grietas se quedara orientado paralelo al eje mayor de la probeta. Los ensayos de tensión de fractura en flexión (σ_f) de las probetas con indentaciones se realizaron según la metodología descrita en el apartado 3.4.5.6.

Los valores de tenacidad de fractura basados en la longitud de las grietas (método primero, apartado 1.5.2.3.) se indican como el valor medio y la desviación estándar de 6 determinaciones para las probetas monolíticas y 3 para probetas con estructuras laminadas.

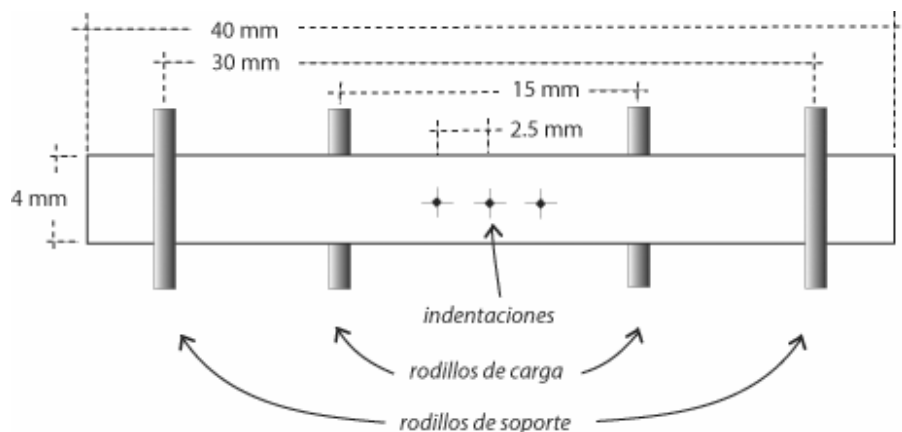


Figura 3.7. Posicionamiento de las indentaciones Vickers en las probetas para los ensayos de flexión en cuatro puntos.

Los valores obtenidos a partir de los valores de tensión de fractura en flexión de las probetas con indentaciones (apartado 1.5.2.2.2.) se indican como el valor medio y los límites superior e inferior de las 2 determinaciones para las probetas monolíticas. Para las probetas con estructuras laminadas se representa el valor obtenido en cada ensayo.

La observación de la superficie de fractura fue realizada inicialmente utilizando una lente binocular y posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido (apartado 3.4.3.3.).

3.4.5.8. Determinación de las tensiones residuales mediante piezo-espectroscopia de fluorescencia

La distribución de tensiones residuales (σ_R) se determinó mediante piezo-espectroscopia de fluorescencia aprovechando la fluorescencia de las impurezas de Cr^{3+} en alúmina [160]. El cambio de la frecuencia ($\Delta\nu_p$) debido a la carga aplicada (σ_a) fue evaluado utilizando dos picos característicos R_1 y R_2 de unas frecuencias 14 400 y 14 430 cm^{-1} , respectivamente. Así, cuando la alúmina está sometida a una tensión (σ_a) el cambio en la frecuencia ($\Delta\nu_p$) de una línea luminiscente viene dado por la siguiente relación tensorial:

$$\Delta\nu_p = \frac{1}{3} \Pi_{ii} \cdot \sigma_{jj} \quad (3.4.9)$$

dónde: Π_{ij} es el coeficiente piezo-espectroscópico (coeficiente PS) que relaciona la frecuencia con la tensión. El valor promedio de este coeficiente cuando actúan tensiones uniaxiales depende de muchos factores específicos de cada material tales como tamaño de partícula, presencia de segundas

fases, porosidad, etc., por lo que es necesaria una calibración preliminar para determinar su valor en cada material.

La posición o frecuencia del pico de un material sin tensiones se obtuvo adquiriendo un total de 100 espectros sobre las superficies laterales pulidas de barras ($25 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$) de los materiales monolíticos de referencia y promediando la posición del centro de los picos. Para la evaluación del coeficiente PS , las barras de los materiales monolíticos se colocaron sobre un sistema de apoyos en 4 puntos y se cargaron hasta una carga máxima por debajo de la tensión de fractura. Sobre la probeta bajo carga se registraron espectros cada $40 \text{ }\mu\text{m}$ desde la cara en compresión hasta la cara en tracción. Esta calibración se realizó un total de 3 veces y se calculó el valor promedio del coeficiente PS . Los valores de tensión (σ) se calcularon a partir de la carga aplicada y la ecuación estándar de flexión en 4 puntos (ecuación 3.4.8). El cambio en la frecuencia ($\Delta\nu_p$) se representó frente a la tensión aplicada y el coeficiente PS promedio bajo tensiones uniaxiales, Π_{UNI} , se obtuvo a partir de la pendiente de la recta $\Delta\nu_p$ frente σ_a .

Para la recogida de los espectros de fluorescencia se utilizó un espectrómetro Raman ISA T 64000, de la marca Jovin-Yvon (Japón) que usa como fuente de excitación un láser con longitud de onda de 488 nm y una potencia de 400 mW . Para la realización de las medidas a escala microscópica se usaron lentes de enfoque del láser y de la señal de salida de la probeta. Las frecuencias de salida fueron analizadas con un triple monocromador. Las dimensiones del haz de medida del láser incidente fueron de $5 \text{ }\mu\text{m}$ (usando una lente óptica de 20 aumentos). Los espectros, R_1 y R_2 , fueron analizados con un programa comercial (LabSpec 4.02, Horiba/Jobin-Yvon). El cambio de

frecuencia debido a las tensiones se obtuvo a partir de la diferencia entre la frecuencia del centro del pico registrado y la frecuencia del pico obtenido en probetas sin tensiones.

En secciones transversales pulidas de los laminados con estructura L1 ($25 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$) se realizaron perfiles en línea de tensiones a lo largo de la superficie ($25 \times 3 \text{ mm}^2$) con una separación entre puntos de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Suponiendo que los materiales analizados son policristalinos y sin ninguna textura, la tensión residual media es:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})}{3} \quad (3.4.10)$$

y se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\Delta \nu_p}{3 \langle \Pi \rangle_{UNI}} \quad (3.4.11)$$

dónde $\langle \Pi \rangle_{UNI}$ representa el coeficiente *PS* determinado en el calibrado con tensiones uniaxiales. Cada perfil obtenido corresponde a los valores medios de cinco medidas y da un error relativo de $\pm 3 \%$.

Capítulo 4

Desarrollo de un nuevo método de fabricación de compactos cerámicos por apilamiento de cintas en verde

4. DESARROLLO DE UN NUEVO MÉTODO DE FABRICACIÓN DE COMPACTOS CERÁMICOS POR APILAMIENTO DE CINTAS EN VERDE

Este capítulo trata el desarrollo de un nuevo método de procesamiento de materiales monolíticos y multicapa que consiste en la fabricación de cintas cerámicas a partir de suspensiones en base acuosa y el posterior apilamiento en verde, para finalmente obtener una pieza cerámica monolítica o laminada (en verde y lista para sinterizar).

La tecnología de producción de sustratos cerámicos mediante el proceso de colaje en cinta ha estado tradicionalmente ligada al empleo de vehículos de dispersión no acuosos (alcoholes y cetonas, principalmente) [161, 162]. Éstos tienen la ventaja de permitir una elevada producción, debido a la alta velocidad de evaporación de los disolventes orgánicos. Además, hasta el día de hoy se ha desarrollado un gran número de aditivos de estabilización de las suspensiones y de agentes aglomerantes especialmente diseñados para el colaje en cinta [111].

Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos involucra una fuerte inversión en la adquisición de medios de dispersión orgánicos, lo que se añade al creciente desarrollo de la conciencia ecológica y el mantenimiento del medio ambiente [114, 115]. Por otra parte, el uso de altos niveles de aditivos orgánicos resultara en elevados niveles de porosidad residual que puede afectar las propiedades mecánicas en la pieza final [105]. Esto ha hecho en esta tesis se propaga el uso de agua como un vehículo de dispersión [128].

En este capítulo se describe, en primer lugar, cómo a partir de medidas reológicas se estudió el efecto de las condiciones de preparación y

composición de las suspensiones acuosas sobre los parámetros del colaje en cinta y la calidad final de las cintas.

Una vez obtenidas las cintas cerámicas, éstas tienen que ser unidas y apiladas en verde para formar una pieza cerámica con la estructura laminada previamente diseñada. Tradicionalmente, esta etapa implica el uso de temperaturas y presiones elevadas [110, 163], que resulta en un gasto de tiempo significativo y en la adquisición de equipos adecuados. Para evitar estos inconvenientes se ha desarrollado un nuevo método de procesamiento que requiere del prensado con bajas presiones y a temperatura ambiente.

Con objeto de analizar la adecuación del proceso de fabricación utilizado para evitar la presencia de discontinuidades en las interfaces entre las laminas y de otros fenómenos que interfieren en las propiedades mecánicas, se fabricaron, en primer lugar, materiales cerámicos con estructura monolítica. También se ha fabricado los materiales monolíticos utilizando las mismas suspensiones pero utilizando el procesamiento basado en el colaje en escayola, los cuales sirvieron para su comparación con los materiales obtenidos por el nuevo método de procesamiento.

4.1. Procesamiento coloidal de materiales cerámicos

La preparación de una pieza cerámica a partir de una suspensión coloidal en base acuosa y el control de sus propiedades finales requieren un control estricto de sus propiedades reológicas [10, 111, 161]. Por lo tanto, en la elaboración de las suspensiones es necesario el estudio de diferentes variables que afectan el comportamiento reológico, tales como la concentración del

defloculante, el contenido en sólidos, etc. Debido a esto, en esta parte del trabajo se ha llevado a cabo una caracterización completa de las suspensiones acuosas de Al_2O_3 e YTZP. Finalmente el estudio reológico se concentró en las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP seleccionadas en el apartado 1.3.3.

4.1.1. Obtención de suspensiones estables

4.1.1.1. Polvos de partida

El estudio reológico y la preparación de los materiales han sido realizados con los siguientes materiales de partida: alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y circonita tetragonal policristalina (YTZP) estabilizada con 3 % molar Y_2O_3 . La composición química de los mismos, suministrado por los fabricantes, se ha mostrado en el capítulo 3 (tabla 3.1.).

En los difractogramas de rayos X de los polvos de partida, se observa únicamente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el caso de alúmina (figura 4.1.a.), mientras que en el caso de la YTZP (figura 4.1.b.) la estabilización de la fase tetragonal no es completa: hay dos picos (111) y $(11\bar{1})$ correspondientes a la $m\text{-ZrO}_2$. Aplicando la ecuación de Garvie [164], se calcula una proporción de $m\text{-ZrO}_2$ de ≈ 30 % en peso.

En la tabla 4.1. se muestran las principales características de los polvos utilizados. Para la alúmina, el valor de la densidad medida se encuentra en el rango de la teórica (ASTM: 42-1468) teniendo en cuenta el error experimental del aparato (± 5 %). El valor de densidad medida para YTZP es menor que el teórico (ASTM: 83-113), lo que se puede explicar por la presencia de aglomerados en el polvo así como por la presencia de circonita monoclinica de

acuerdo con los resultados de DRX. (densidad m-ZrO₂ = 5.82 g/cm³, ASTM 37-1484). Los valores de superficie específica de los polvos son coincidentes con los datos suministrados por los fabricantes.

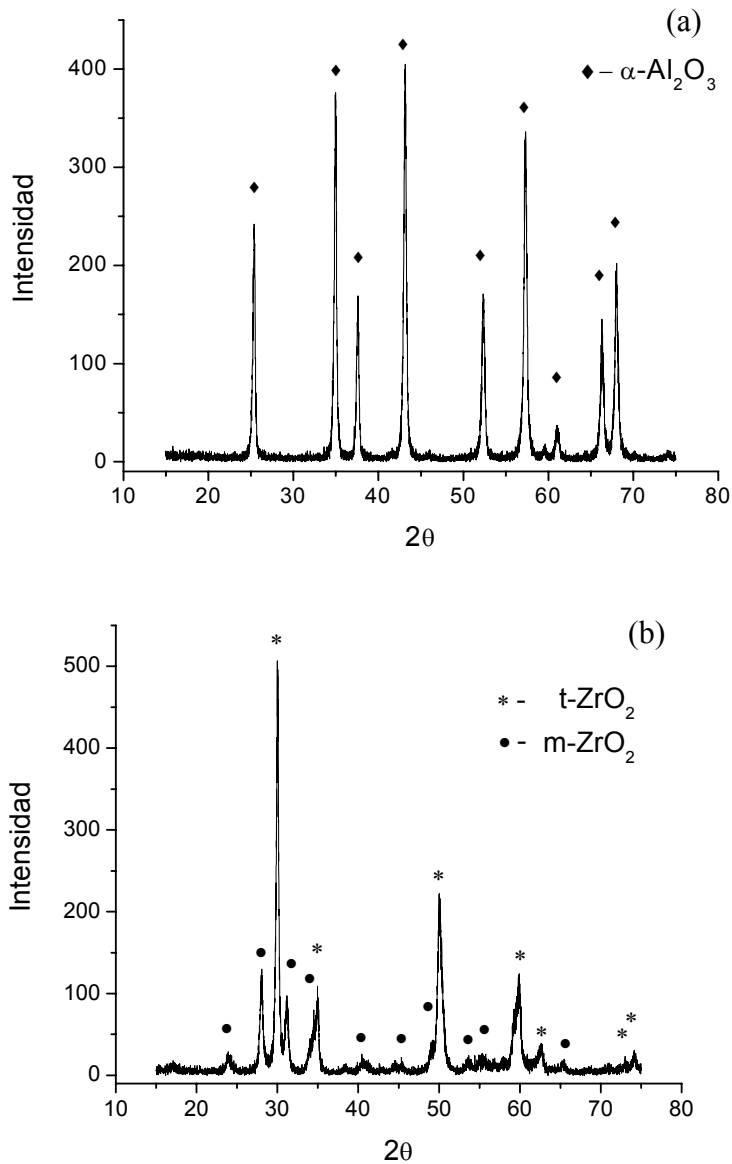


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los distintos polvos utilizados.
a) Polvo de alúmina (Condea HPA 0.5)
b) Polvo de YTZP (Tosoh, TZ-3YS)

La determinación del tamaño de partícula (apartado 3.4.3.4.) se realizó directamente sobre las suspensiones estabilizadas tras 4 horas de molienda en molino de bolas, para eliminar los posibles aglomerados que se forman en los

polvos cerámicos tras su deposición en envases. Este tiempo empleado (4 horas) es suficiente para eliminar los aglomerados y obtener unos tamaños medios de partícula de 0.27 y 0.34 μm para los polvos de alúmina e YTZP respectivamente (tabla 4.1).

Material	Densidad		Superficie específica (m^2/g)	Tamaño medio de partícula (μm)
	Experimental (g/cm^3)	Relativa (% DT)		
Alúmina	$3.97^{\pm 0.03}$	$99.5^{\pm 0.8}$	$9.2^{\pm 0.5}$	0.26
YTZP	$5.81^{\pm 0.03}$	$92.1^{\pm 0.8}$	$6.7^{\pm 0.5}$	0.36

Tabla 4.1. Características principales determinadas para los polvos cerámicos de alúmina e YTZP. Como error se representa la desviación estándar. DT – densidad teórica.

Las características físicas similares, el tamaño submicrónico y la elevada pureza hacen que estos polvos de partida muestren unas características adecuadas para obtención de materiales cerámicos estructurales mediante procesamiento coloidal de suspensiones del polvo en medio acuoso.

4.1.1.2. Estudio reológico de las suspensiones: concentración de defloculante y de aglomerante

La preparación de suspensiones cerámicas defloculadas para colaje en cinta está directamente relacionado con la correcta selección de contenido en defloculante [161, 165]. Con objeto de optimizar las suspensiones para su uso en el colaje de cinta, se estudio la viscosidad frente el contenido de defloculante (Dolapix CE-64) para los polvos de partida (alúmina e YTZP) sin y con el aglomerante seleccionado (Mowilith DM-765). Los estudios se realizaron

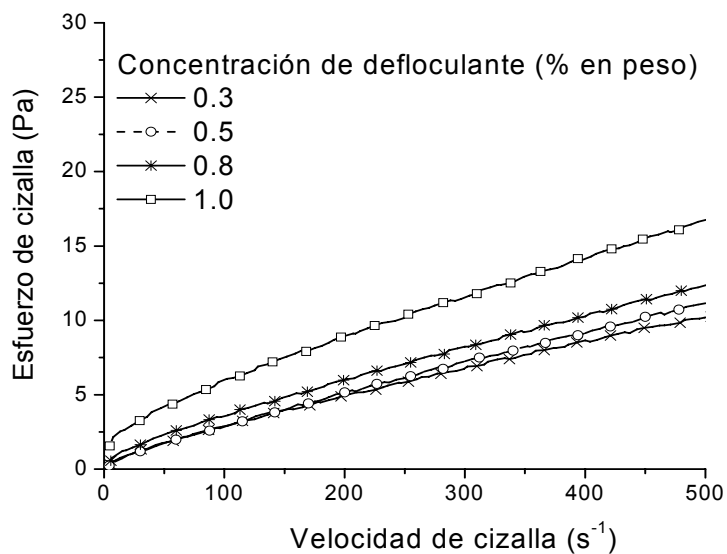


Figura 4.2. Influencia de la concentración de defloculante sobre las curvas de flujo (CR) de suspensiones de alúmina en agua con 45 % en volumen de sólidos.

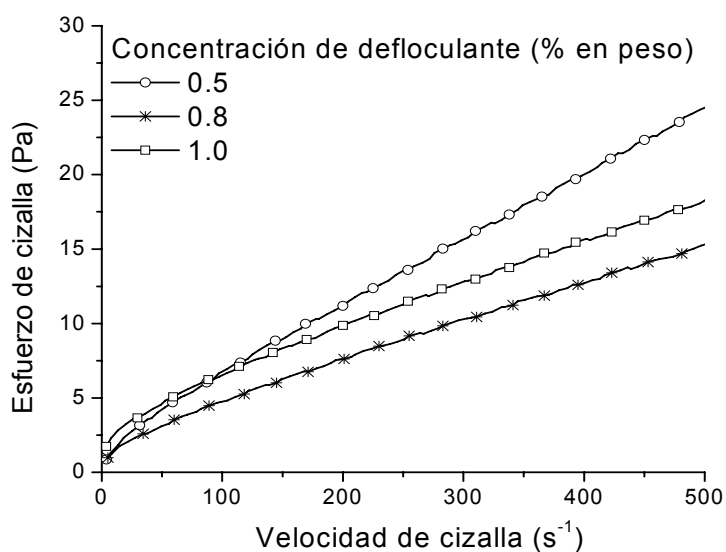


Figura 4.3. Influencia de la concentración de defloculante sobre las curvas de flujo (CR) de suspensiones de alúmina en agua con 45 % en volumen de sólidos y 5 % en peso de aglomerante.

utilizando suspensiones de alúmina con 45 % en volumen (70 % en peso) de contenido en sólidos y de zircona con 43 % en volumen (83 % en peso) de contenido en sólidos. El contenido de defloculante utilizado fue desde 0.3 hasta 1.0 % en peso con respecto al contenido de sólidos. El contenido de aglomerante fue 5 % en peso de sólidos. Las condiciones utilizadas para determinar las propiedades reológicas en modo de velocidad controlada (CR) fueron escritas en el apartado 3.1.2.3.

Las curvas de flujo en modo CR, obtenidas para suspensiones de alúmina con distintos contenidos de defloculante y con contenido en sólidos de 45 % en volumen se muestran en la figura 4.2. Las suspensiones de alúmina con 0.3 % en peso de defloculante muestra los valores de viscosidad más bajos, sugiriendo que esta cantidad de defloculante es la óptima para estas suspensiones. Teniendo en cuenta la necesidad de utilizar un aglomerante en suspensiones para el colaje en cinta se procedió a análisis de las curvas de flujo para las suspensiones con el 5 % en peso de aglomerante DM-765. Como se puede observar en la figura 4.3. al introducir en el sistema el aglomerante, se producen diversos cambios en el comportamiento reológico. Para una concentración de defloculante de 0.3 % la viscosidad aumentó drásticamente hasta el punto que no se podía medir. En estas suspensiones de alúmina el contenido de defloculante tiene que ser aumentado hasta el 0.8 % en peso para obtener los valores más bajos de viscosidad y punto de flujo. En otros casos de contenido de defloculante se presenta un aumento de los parámetros de fluidez.

Todas las suspensiones consideradas, sin y con aglomerante, presentaron un comportamiento tipo plástico que se podía ajustar con el

modelo de Casson clásico ($n = 0.5$) [166] que presentaba un factor de correlación r de >0.999 (excepto en el caso de suspensión aglomerante y con 0.5 % de defloculante). Los parámetros de ajuste se presentan en tablas 4.2. y 4.3. para suspensiones sin aglomerante y con aglomerante respectivamente. Al igual que en la observación directa de las curvas de flujo, se puede apreciar que la cantidad óptima de defloculante es 0.3 % en peso en suspensiones sin aglomerante y 0.8 % en peso para 5 % de aglomerante.

Defloculante (% peso)	Punto de Flujo σ_0 (Pa)	Viscosidad η_c (Pa·s)	Parámetros del ajuste	
			n	r
0.3	0.298	0.01393	0.5	0.9993
0.5	0.160	0.01725	0.5	0.9999
0.8	0.340	0.01728	0.5	0.9999
1.0	1.167	0.01805	0.5	0.9999

Tabla 4.2. *Parámetros reológicos de suspensiones alúmina con distintas concentraciones de defloculante.*

Defloculante (% peso)	Punto de Flujo σ_0 (Pa)	Viscosidad η_c (Pa·s)	Parámetros del ajuste	
			n	r
0.5	7.2020	0.01910	0.5	0.9737
0.8	0.6492	0.01670	0.5	0.9997
1.0	1.4150	0.01894	0.5	0.9999

Tabla 4.3. *Parámetros reológicos de suspensiones alúmina con 5% en peso de aglomerante y con distintas concentraciones de defloculante.*

Las curvas de flujo para suspensiones de YTZP con distintos contenidos de defloculante se muestran en la figura 4.4. Al igual que en las suspensiones de alúmina se observa que con el 0.3 % en peso de defloculante se obtienen

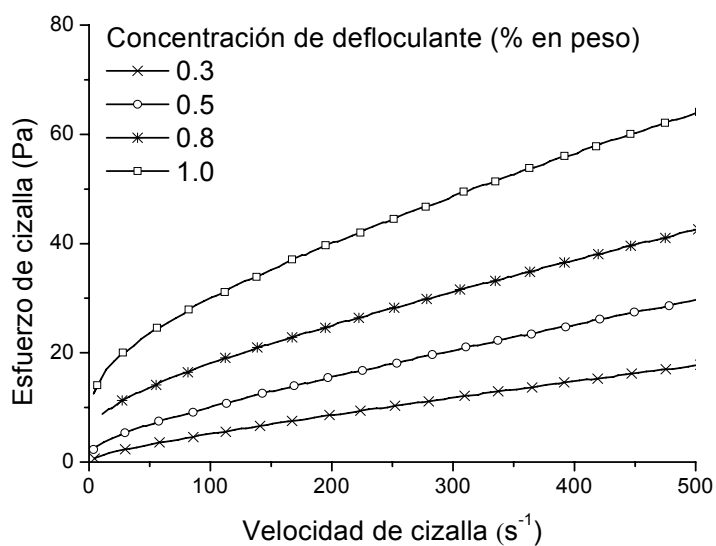


Figura 4.4. Influencia de la concentración de defloculante sobre las curvas de flujo (CR) de suspensiones de YTZP en agua con 43% en volumen de sólidos.

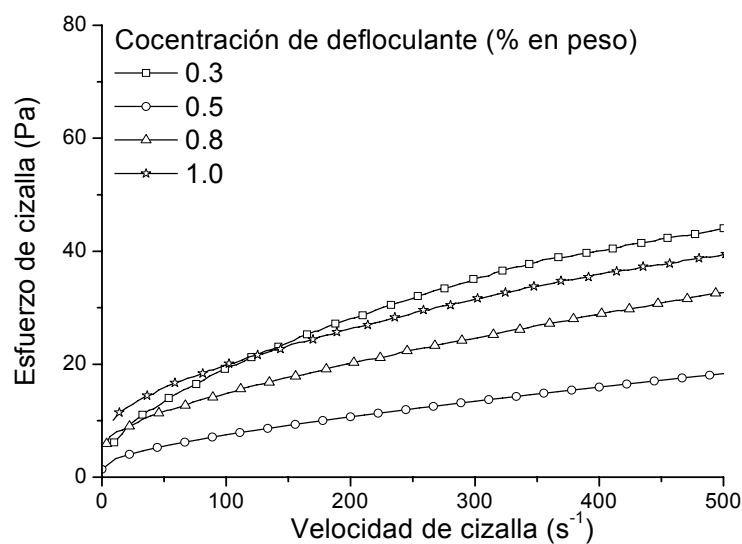


Figura 4.5. Influencia de la concentración de defloculante sobre las curvas de flujo (CR) de suspensiones de YTZP en agua con 43 % en volumen de sólidos y 5 % en peso de aglomerante.

los valores más bajos de viscosidad y punto de flujo. En todos los casos, la viscosidad y el punto de flujo aumentan con el incremento de defloculante. Las suspensiones consideradas (figura 4.4.) presentaban un comportamiento tipo plástico muy pronunciado, que se podía ajustar con el modelo de Casson extendido (valor n sin fijar) y con un factor de correlación r más alto que 0.998 en todos los casos. Los parámetros obtenidos mediante este ajuste se presentan en la tabla 4.4. Se puede observar como con el incremento de defloculante, aumenta el punto de flujo y la viscosidad. Estos resultados muestran que las suspensiones de YTZP presentan la menor viscosidad para contenido de defloculante del 0.3 % en peso.

Defloculante (% peso)	Punto de Flujo σ_0 (Pa)	Viscosidad η_c (Pa·s)	Parámetros del ajuste	
			n	r
0.3	0.021	0.01471	0.2499	1.0000
0.5	1.062	0.0271	0.4127	0.9999
0.8	7.100	0.04213	0.5958	0.9999
1.0	12.330	0.0446	0.55	0.9987

Tabla 4.4. *Parámetros reológicos de suspensiones YTZP con distintas concentraciones de defloculante.*

Defloculante (% peso)	Punto de Flujo σ_0 (Pa)	Viscosidad η_c (Pa·s)	Parámetros del ajuste	
			n	r
0.3	2.287	0.04474	0.484	0.9999
0.5	1.392	0.01117	0.387	0.9996
0.8	4.609	0.01874	0.440	0.9999
1.0	6.304	0.01398	0.380	0.9993

Tabla 4.5. *Parámetros reológicos de suspensiones YTZP con 5% en peso de aglomerante y con distintas concentraciones de defloculante.*

Al igual que en las suspensiones de alúmina, para determinar la interacción del defloculante con el aglomerante en la suspensión de YTZP, se analizaron las curvas de flujo para las suspensiones con el 5 % en peso de aglomerante con respecto al contenido de sólidos. De acuerdo con los datos representados en la figura 4.5., la presencia de aglomerante en la suspensión con el 0.3 % en peso de defloculante desestabiliza la suspensión y como consecuencia aumenta su viscosidad. La suspensión con el 0.5 % en peso de defloculante presenta una viscosidad menor que en el caso de la misma suspensión pero sin aglomerante. Los parámetros obtenidos para estas suspensiones, mediante el ajuste con el modelo de Casson extendido, se presentan en la tabla 4.5. Todas las suspensiones con polvo YTZP (excepto el caso de defloculante de 0.3 %) presentan un descenso en viscosidad y punto de flujo comparando con las suspensiones con el mismo contenido de defloculante pero sin aglomerante. La razón es que al añadir aglomerante DM 765 (emulsión con el contenido en sólidos del 50 % en volumen) se disminuye el contenido de sólidos de las suspensiones. Esto se manifiesta, en la disminución de la viscosidad y en comportamiento de fluidez observado (el valor n disminuye, tabla 4.5.).

El cambio observado en el estado de viscosidad en las suspensiones de alúmina e YTZP al añadir aglomerante es similar al descrito anteriormente por Kristoffersson [167]. Este incremento de la viscosidad para las suspensiones con bajos niveles de defloculante indica que el aglomerante está compitiendo con el polvo cerámico por el defloculante. Es decir, está generando una necesidad de defloculante más alta para una suspensión estable. Las características de los parámetros de Casson para suspensiones de alúmina e

YTZP indica que las cantidades óptimas de defloculante son 0.8 y 0.5 % en peso, respectivamente. Estas cantidades de defloculante son convenientes para las suspensiones ya que la viscosidad es suficientemente baja para el molino de bolas y posterior mezclado con la adición de aglomerante para obtener una suspensión estable.

El contenido de aglomerante optimizado se utilizó en las suspensiones con las composiciones previamente seleccionadas en apartado 1.3.3. Teniendo en cuenta las proporciones de los polvos constituyentes [149] se utilizaron 0.8 y 0.7 % en peso de defloculante para las suspensiones A-5YTZP y A-40YTZP respectivamente.

4.1.1.3. Estudio reológico de las suspensiones: temperatura de trabajo

El uso de agua como medio de dispersión de las suspensiones que contienen polielectrolitos y varios contenidos de aglomerante requiere controlar la temperatura de trabajo [168, 169]. En este apartado del trabajo se realiza la caracterización reológica de las suspensiones de composición A-5YTZP y A-40YTZP con distintos contenidos en sólidos frente a la temperatura de trabajo.

Como se puede observar en la figura 4.6.a, al incrementar la temperatura de trabajo (más de 23 °C) la viscosidad aumenta para las suspensiones A-5YTZP con elevados contenidos de sólidos (47 y 50 % en volumen). Para suspensiones con contenido en sólidos más bajos (45 % en volumen) la viscosidad disminuye ligeramente y de un modo lineal al aumentar la temperatura.

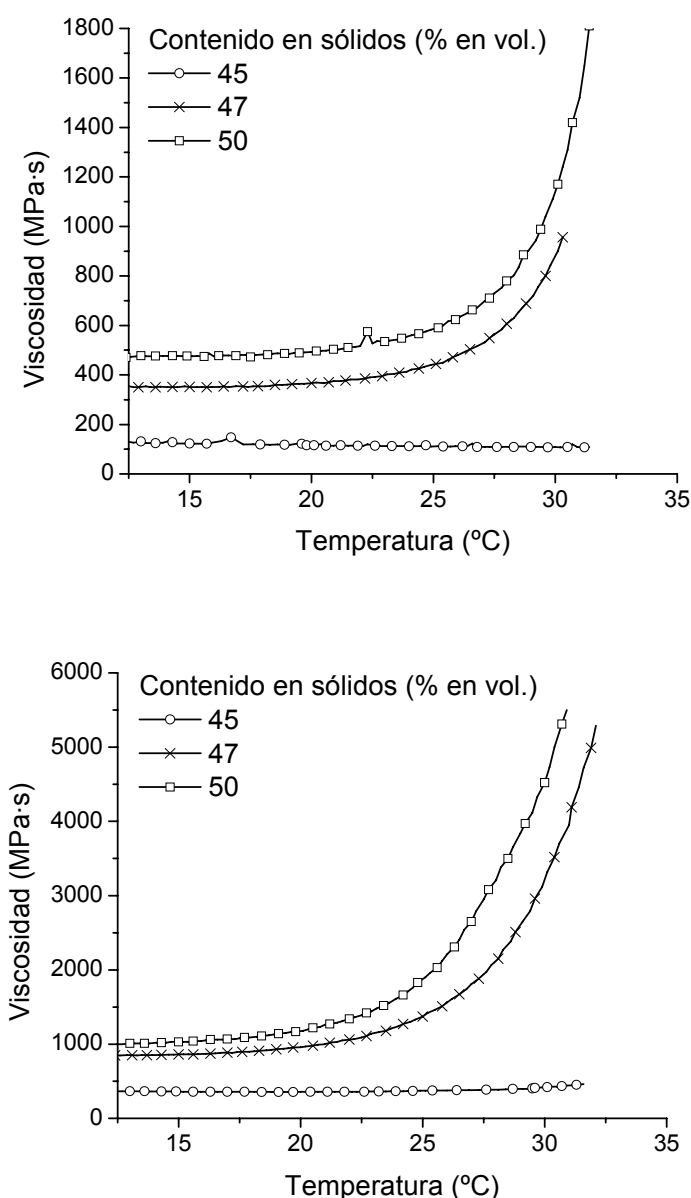


Figura 4.6. Influencia de temperatura de trabajo y contenido en sólidos en el comportamiento reológico de suspensiones.

a) Curvas de viscosidad para A-5YTZP.

b) Curvas de viscosidad para A-40YTZP.

También se puede observar que esta dependencia de la viscosidad frente a la temperatura de trabajo aumenta con el incremento en el contenido de sólidos, dado que el más alto incremento de viscosidad es observado para la suspensión con más alto contenido en sólidos (50 % en volumen). En la figura 4.6.b. se puede observar que el aumento de temperatura causa un incremento

de viscosidad mucho más pronunciado en las suspensiones A-40YTZP que en las suspensiones A-5YTZP. Para los dos tipos de composiciones la viscosidad de suspensiones con 45 % en volumen de contenido en sólidos no presenta variaciones con temperatura.

Como se puede observar en la figura 4.6. las dos composiciones con elevados contenidos en sólidos (>45 % en volumen) tienen una temperatura óptima de trabajo por debajo de ≈ 20 °C. Por lo tanto durante la preparación de suspensiones y el colaje en cinta, la temperatura debe de ser ≈ 20 °C.

4.1.1.4. Estudio reológico de las suspensiones: contenido de sólidos

Uno de los problemas asociados al procesamiento de cintas cerámicas mediante colaje en cinta en medio acuoso es la baja evaporación de agua [170, 171]. Esto resulta en tiempos de secado prolongados durante los cuales se producen fenómenos de evaporación diferencial que favorecen la aparición de grietas durante el secado. Una solución a este problema es aumentar el contenido en sólidos de la suspensión y, con esto reducir la cantidad de agua presente en las suspensiones. El aumento en la concentración de sólidos también está ligado a un aumento en la densidad en verde de las cintas [114, 115]. Sin embargo los altos contenidos en sólidos aumentan la viscosidad de un modo exponencial, por lo que la correcta evaluación de las propiedades reológicas de estas suspensiones es un factor crítico para obtención de las cintas de alta densidad y homogeneidad.

En este apartado del trabajo se realizó la caracterización reológica de las suspensiones con composiciones A-5YTZP y A-40YTZP a distintos contenidos

en sólidos. En la figura 4.7. se representan las curvas de flujo (CR) para las suspensiones con composición A-5YTZP. Como se puede observar, la viscosidad de las suspensiones aumenta al incrementar el contenido en sólidos. Para determinar los parámetros reológicos de las curvas de flujo (CR) representadas, las mismas fueron ajustadas al modelo de Casson clásico ($n = 0.5$). El ajuste presentaba un factor de correlación r de >0.999 , y los resultados correspondientes a este ajuste están recogidos en la tabla 4.6. En todos los casos con el incremento de contenido en sólidos la viscosidad y el punto de flujo representan unos valores más altos. La suspensión A-5YTZP con menor contenido en sólidos (45 % en volumen) se descartó como inaceptable para colaje en cinta dado que sus muy bajos valores de punto de flujo y viscosidad no permite controlar la geometría de cinta con las cuchillas del carro. Además su bajo contenido en sólidos podría resultar en bajos valores de densidad en verde de las cintas obtenidas [111] y la formación de los gradientes de densidad causado por el fenómeno de sedimentación [114].

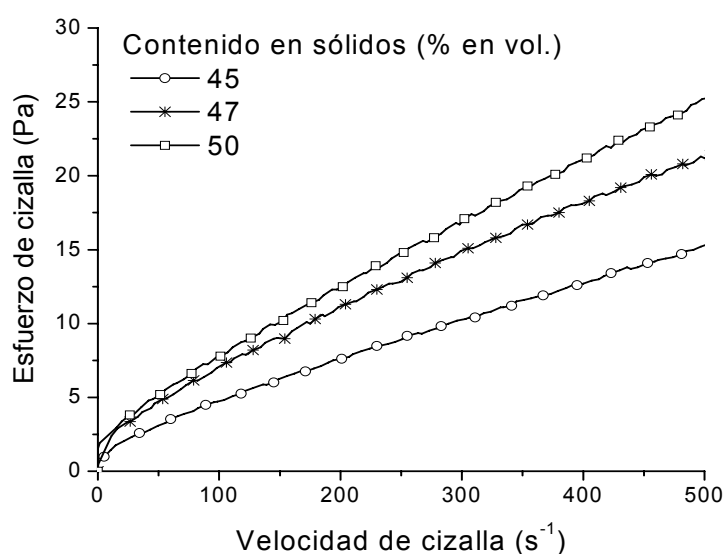


Figura 4.7. Influencia de contenido en sólidos en el comportamiento reológico de suspensiones A-5YTZP.

Contenido en sólidos (% vol.)	Punto de Flujo σ_0 (Pa)	Viscosidad η_c (Pa·s)	Parámetros del ajuste	
			n	r
45	0.649	0.01910	0.5	0.9997
47	1.335	0.02366	0.5	0.9992
50	1.566	0.02661	0.5	0.9989

Tabla 4.6. *Parámetros reológicos de suspensiones A-5YTZP y con distintos contenidos en sólidos.*

Contenido en sólidos (% vol.)	Punto de Flujo σ_0 (Pa)	Viscosidad η_c (Pa·s)	Parámetros del ajuste	
			n	r
45	14.51	0.02264	0.5	0.9187
47	21.56	0.03482	0.5	0.9983
50	25.08	0.05617	0.5	0.9930

Tabla 4.7. *Parámetros reológicos de suspensiones A-40YTZP y con distintos contenidos en sólidos.*

En la figura 4.8. se representan las curvas de flujo (CR) para las suspensiones con composición A-40YTZP. Éstas presentan la misma tendencia que las suspensiones de A-5YTZP, pero los valores de viscosidad y punto de flujo son más altos. El ajuste con el modelo de Casson clásico ($n = 0.5$) presentaba el factor de correlación r menor que para A-5YTZP, >0.993 (tabla 4.7.) especialmente en el caso de suspensión con más bajo contenido en sólidos (45 % en peso). Como y en caso de suspensiones A-5YTZP, se descarto desde futuro trabajo la composición con el contenido en sólidos de 45 % en peso.

Finalmente para el colaje en cinta se seleccionaron las cuatro suspensiones (dos para cada composición de sólidos) recogidas en la tabla 4.8. Todas las suspensiones tienen un contenido en aglomerante relativamente

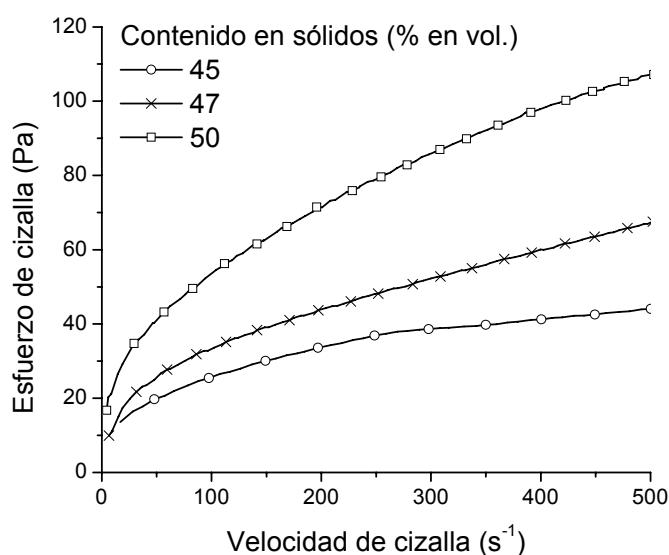


Figura 4.8. Influencia de contenido en sólidos en el comportamiento reológico de suspensiones A-40YTZP.

bajo (5 % en peso de sólidos) y un contenido de defloculante optimo para su composición. Las suspensiones denominadas como A-5YTZP y A-40YTZP representan suspensiones “óptimas” por su contenido en sólidos y comportamiento reológico. Las composiciones A-5YTZP^I y A-40YTZP^I fueron consideradas para el trabajo futuro por su aceptabilidad para colaje en cinta incluso sin cumplir las condiciones optimas.

Denominación	Composición (% vol.)		Contenido en sólidos (% vol.)	Aditivos (% en peso respecto a los sólidos)	
	Al ₂ O ₃	YTZP		Defloculante	Aglomerante
A-5YTZP	95	5	50	0.8	5
A-5YTZP ^I	95	5	47	0.8	5
A-40YTZP	60	40	47	0.7	5
A-40YTZP ^I	60	40	50	0.7	5

Tabla 4.8. Composición de las suspensiones seleccionadas para el colaje en cinta.

4.1.2. Colaje en cinta de suspensiones

4.1.2.1. Parámetros del colaje en cinta

El colaje en cinta lleva asociado un efecto de cizalla originado por el flujo de la suspensión a través del espacio comprendido entre las cuchillas y el sustrato de soporte. Al efectuar dicha cizalla, la viscosidad de las suspensiones disminuye, mejorando así la compactación de las partículas que resulta en unos valores de densidad en verde más altos. Al terminar de pasar por las cuchillas la suspensión recupera su viscosidad permitiendo, por lo tanto, conservar la geometría de la cinta colada [111, 114].

El valor de la cizalla al cual se someten las suspensiones dependerá de la velocidad a la que se cuelen y de la apertura de las cuchillas por la cual fluyen [114]. En la figura 4.9. se presenta las curvas de viscosidad de las suspensiones elegidas para el colaje en cinta (tabla 4.8.). Las suspensiones con composición A-5YTZP presentan los valores de punto de flujo considerablemente más bajos que las de composición A-40YTZP. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos por análisis de ajuste de Casson ($n = 0.5$) y recogidos en las tablas 4.6. y 4.7. Asumiendo los resultados reológicos observados (punto de flujo y correspondiente velocidad de cizalla) se pueden optimizar las condiciones de colado en cinta.

En capítulo 2 se destacó que el espesor de las cintas sinterizadas tiene que ser de $\sim 410 \mu\text{m}$. La altura de las cuchillas en el carro móvil se fijó a $500 \mu\text{m}$ teniendo en cuenta el rango de densidades en verde esperables para las cintas cerámicas (55 - 70 % de la densidad teórica [115, 162, 171]) y la contracción de material (~ 20 %). Por lo tanto, la única variable para actuar

sobre la cizalla fue la velocidad de carro móvil. Como se muestra en la figura 4.9. se seleccionaron unas velocidades de cizalla de 20 s^{-1} y 30 s^{-1} que corresponden al punto de flujo para las composiciones de A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. Utilizando la ecuación (3.1.1) se calculó la velocidad necesaria para obtener estos niveles de cizalla. Finalmente, la velocidad de colaje fue fijado a 10 mm/s para suspensiones de A-5YTZP y 15 mm/s para suspensiones de A-40YTZP.

Las cintas coladas y secadas durante 48 horas en aire presentaban una gran flexibilidad independientemente de composición por lo tanto confirmando que incluso los bajos niveles (5 % en peso de sólidos) de aglomerante DM 765 son suficientes para obtener las cintas cerámicas flexibles.

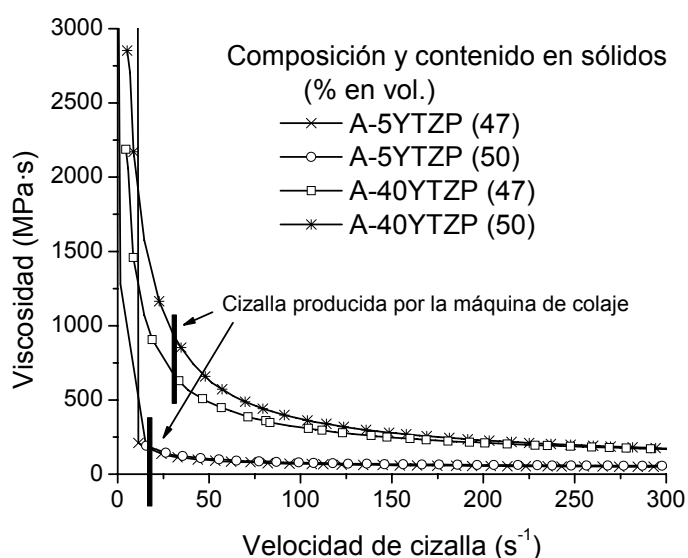


Figura 4.9. Curvas de viscosidad para las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP con varios contenidos en sólidos. Se indican las velocidades de cizalla seleccionadas para el colaje en cinta.

4.1.2.2. Densidad en verde de las cintas

La densidad en verde de las cintas obtenidas mediante colaje en cinta juega un importante papel en el procesamiento posterior así en la calidad de los compactos procesados a partir de ellas. Sea cual sea el procesamiento utilizado para obtener una pieza cerámica, los valores de densidad en verde afectan la densidad final [10, 162].

La tabla 4.9. presenta los valores de las densidades en verde y los espesores de cintas producidas en las condiciones establecidas en los apartados previos. A partir de estos resultados se puede observar que el grado de compactación de estas cintas es mayor a medida que se aumenta el contenido en sólidos. En todos los casos la densidad relativa de las cintas A-5YTZP es mayor que la de A-40YTZP. Se puede apreciar que las densidades relativas de las cintas en verde A-40YTZP^I y A-5YTZP^I son coincidentes dentro de la variabilidad experimental.

Denominación	Densidad en verde		Espesor de las cintas (μm)
	(g/cm^3)	(% DT)	
A-5YTZP	$2.43^{\pm 0.04}$	$59.1^{\pm 1.0}$	$470^{\pm 10}$
A-5YTZP ^I	$2.26^{\pm 0.03}$	$56.2^{\pm 0.8}$	$560^{\pm 10}$
A-40YTZP	$2.62^{\pm 0.03}$	$53.5^{\pm 0.8}$	$530^{\pm 10}$
A-40YTZP ^I	$2.69^{\pm 0.03}$	$55.1^{\pm 0.8}$	$460^{\pm 10}$

Tabla 4.9. *Densidad en verde y espesor de las cintas obtenidas.*

A partir de los resultados de densidad, inicialmente fueron seleccionadas las cintas fabricadas a partir de las suspensiones A-5YTZP y A-40YTZP que presentaban las densidades más altas (tabla 4.9.) para la fabricación de los compuestos cerámicos monolíticos y laminados.

4.2. Selección de tratamiento térmico

Durante el tratamiento térmico de los compactos cerámicos se pretende la extracción los orgánicos presentes en el sistema y posterior sinterización para obtener un material cerámico denso [172].

En el proceso de colaje en cinta uno de los procesos críticos, previo a la sinterización, es la extracción de orgánicos. Debido al uso de aglomerantes para obtener cintas suficientemente manejables, se pueden presentar problemas en forma de creación de grietas al eliminar los aglomerantes mediante calcinación. Para evitar todo ello, mediante ensayos de termogravimetría se determinó la temperatura crítica de quemado y la velocidad de calentamiento necesaria para evitar posibles grietas.

Los resultados de los ensayos termogravimétricos para las cintas cerámicas A-5YTZP y A-40YTZP, con el 5 % en peso de aglomerante en ambos casos, están representados en la figura 4.10. Se puede observar que, independientemente de la composición de la cinta, la máxima velocidad de extracción de orgánicos se produce en un rango de temperaturas de 300-350 °C. El análisis térmico diferencial (DTA) revela la existencia de los picos exotérmicos intensos en el mismo rango de temperaturas (300-350 °C) para las dos composiciones consideradas. Asimismo hasta temperaturas superiores a los 500 °C no se observa que la curva TG sea constante. Por este motivo se consideró una temperatura de eliminación de orgánicos superior a 500 °C.

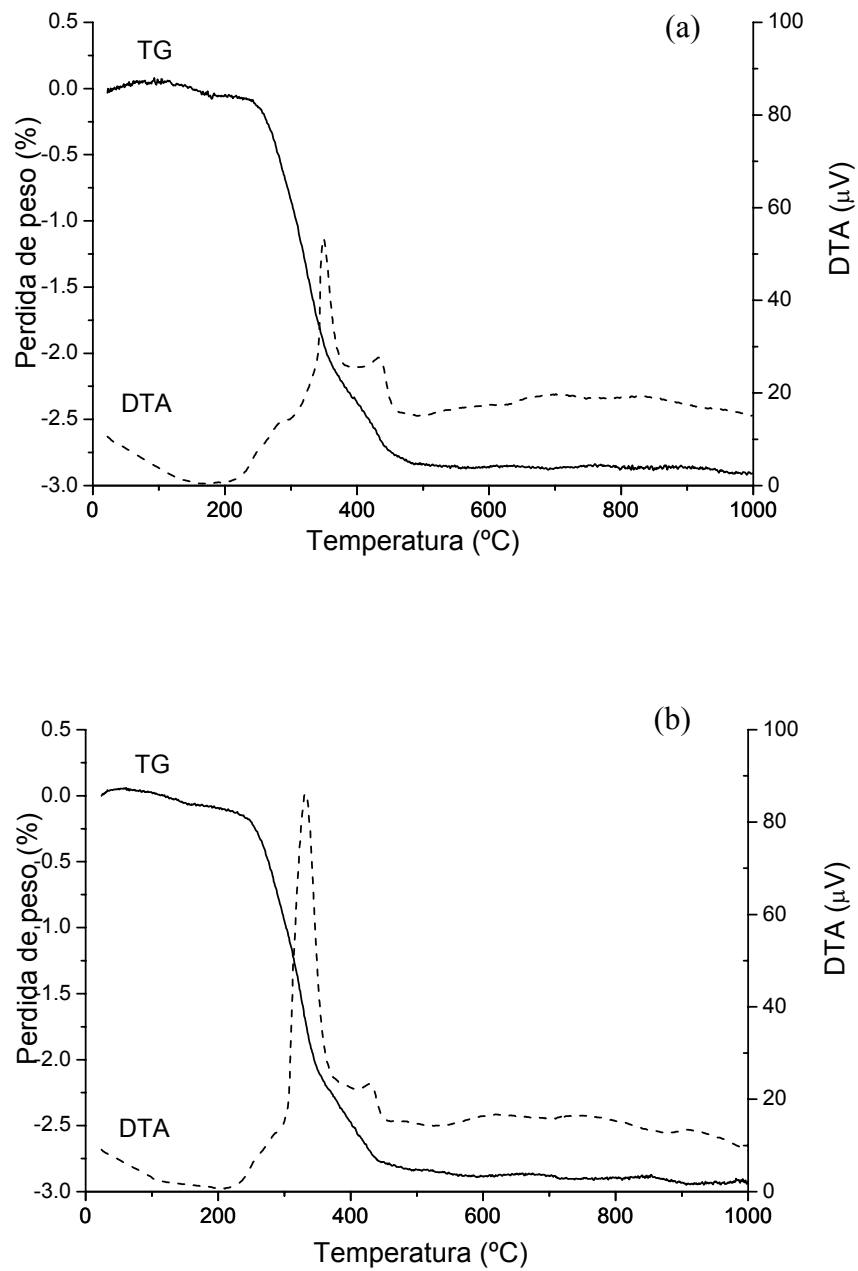


Figura 4.10. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) de las cintas cerámicas en verde.

- a) Cinta con composición A-5YTZP.
- b) Cinta con composición A-40YTZP.

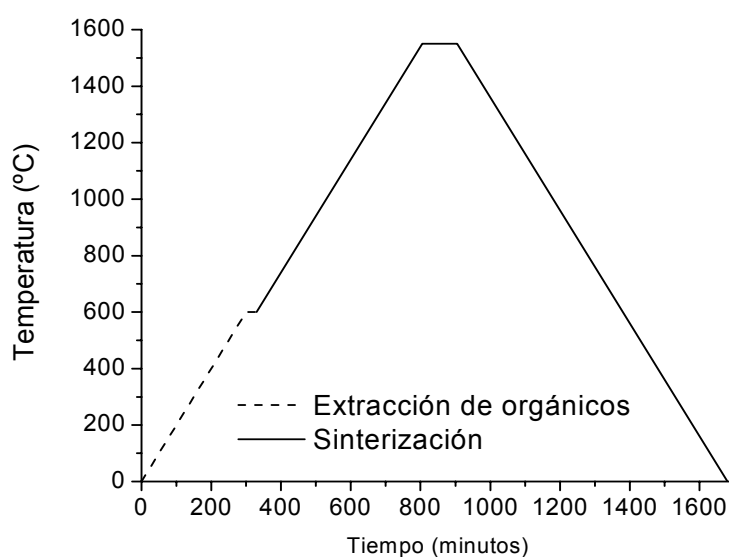


Figura 4.11. Esquema del tratamiento térmico utilizado para la sinterización de los compuestos cerámicos.

Los materiales cerámicos presentan valores de difusividad térmica muy bajos. Por ello, con objeto de eliminar tensiones debidas a diferencias de temperatura entre las distintas zonas de piezas durante los tratamientos térmicos, es preciso utilizar velocidades de calentamiento y enfriamiento relativamente bajas. En este trabajo se ha seleccionado 2 °C/min. De acuerdo con esto y con los resultados de ensayos termogravimétricos, se diseñó el ciclo de tratamiento térmico adecuado para la extracción de orgánicos y sinterización de las piezas laminadas obtenidas a partir de las cintas cerámicas (figura 4.11.). Este consta de una rampa de subida a 2 °C/min hasta 600 °C y permanencia de 30 min a 600 °C. Posteriormente, se continua la sinterización subiendo a 2 °C/min hasta 1550 °C, con una permanencia de 2 horas a esa temperatura. El enfriamiento se efectúa a 2 °C/min.

La temperatura máxima es adecuada para la sinterización de compuestos de alúmina / YTZP hasta avalores óptimos de densidad (>98 % *DT*, [96, 97]).

Para determinar la influencia del ciclo térmico en las fases cristalinas presentes en las cintas se registraron los difractogramas de rayos X (figura 4.12.). Sólo se detectó la presencia de las fases de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $t\text{-ZrO}_2$, lo que demuestra la acción de la Y_2O_3 para estabilizar la $m\text{-ZrO}_2$ presente en el polvo de partida, tras el tratamiento térmico aplicado.

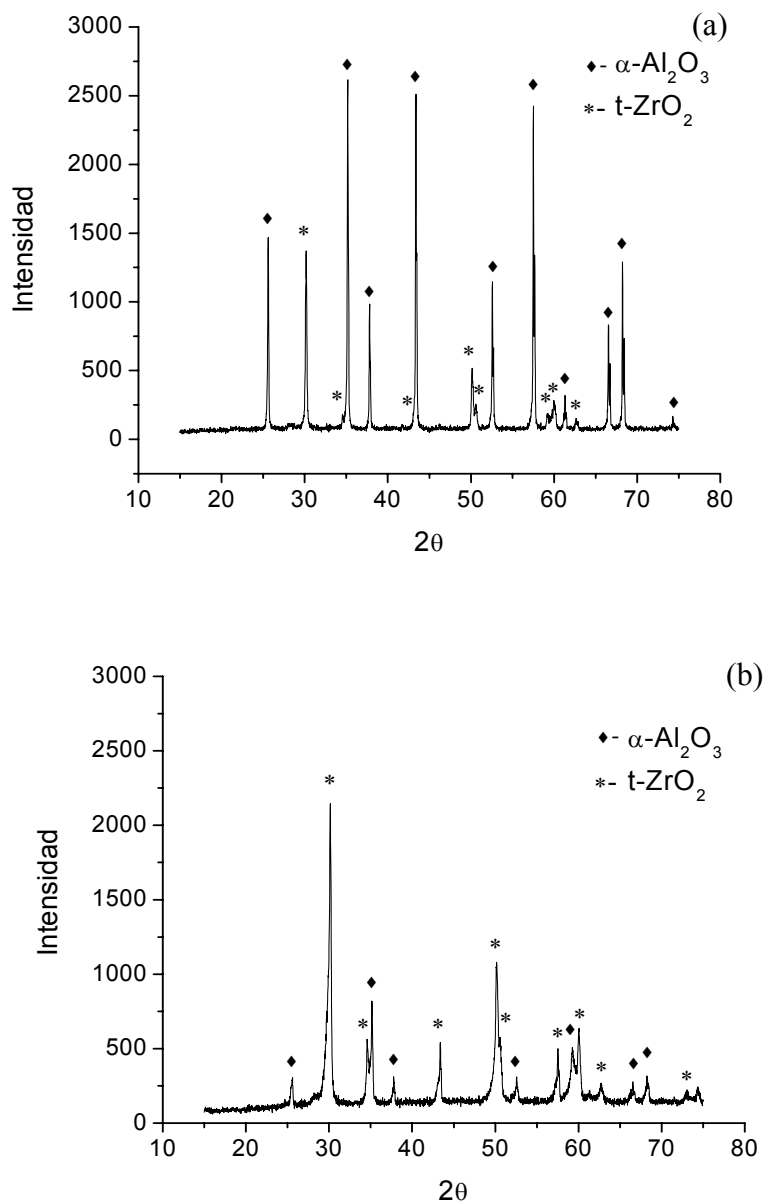


Figura 4.12. Difractogramas de rayos X de las cintas cerámicas con distintas composiciones después tratamiento térmico.

- a) Cinta con composición A-5YTZP.
b) Cinta con composición A-40YTZP.

4.3. Optimización del proceso de apilamiento de cintas

Al terminar la preparación de las cintas cerámicas con composiciones A-40YTZP y A-5YTZP se procedió a la optimización de su apilamiento con un diseño que permitiera obtener muestras monolíticas. En primer lugar se decidió optimizar todos los parámetros asociados a este proceso utilizando las cintas con composición A-5YTZP. La optimización comenzó por seleccionar la forma de las cintas que iban a ser sometidas al prensado. Posteriormente se seleccionó el pretratamiento de las cintas. Teniendo en cuenta el bajo contenido de aglomerante presente en las composiciones (5 % en peso de sólidos) se decidió, en caso necesario, el uso de agua como un plastificante natural durante el apilamiento de las cintas. Posteriormente se estudió el uso de un agente adhesivo aplicado en las interfaces de las láminas para ayudar al apilamiento y posterior manejo en verde de las piezas prensadas. Finalmente, se determinó la presión necesaria para obtener una unión entre distintas cintas sin defectos observables. Como ha sido descrito en el apartado 3.1.4., la presión aplicada se identificó con la tensión ingenieril calculada a partir de la carga registrada durante el proceso de prensado y las dimensiones iniciales de las piezas. Una vez optimizados todos los parámetros del apilamiento, el nuevo método se aplicó a las cintas de composición A-40YTZP para comprobar su eficacia.

4.3.1. Influencia de la forma y del pretratamiento de las cintas en el comportamiento de las piezas durante el prensado

En la figura 4.13. se muestra la influencia de la forma de las cintas A-5YTZP (tabla 4.8.) sobre las curvas tensión – deformación ingenieriles para dos

piezas similares. Los resultados de las piezas cuadradas secas mostraron una variabilidad muy alta a todos los niveles de deformación y los valores de presión máxima que pudieron ser alcanzados sin la rotura generalizada de las piezas (figura 4.15.a) fueron aproximadamente de 15 MPa, valores a partir de los cuales disminuye significativamente la pendiente de las curvas tensión – deformación (figura 4.13.a). Por el contrario, las curvas correspondientes a las piezas en forma de disco secas fueron coincidentes hasta niveles de presión de aproximadamente 25 MPa y el fallo generalizado de las piezas no apareció hasta presiones superiores, 30 MPa (figura 4.14.b). Al superar este punto de presión, la pendiente de las curvas tensión - deformación también disminuía significativamente (figura 4.13.b). Además, desde este valor de presión, las diferencias entre las curvas correspondientes a las distintas muestras aumentaban. Las diferencias significativas existentes entre el comportamiento de las piezas en forma de disco y cuadradas, pueden ser atribuidas a la distribución heterogénea de la deformación en los lados y vértices de la pieza bajo compresión y consecuentemente la generación de tensiones, lo cual indica que para este tipo de proceso, se deben evitar zonas de acumulación de tensiones en las piezas. Por lo tanto, los trabajos posteriores se realizaron utilizando piezas en forma de disco.

Las curvas tensión - deformación de las diferentes piezas húmedas en forma de disco, coincidían satisfactoriamente (figura 4.15.). En todos los casos, se alcanzaron valores de presiones hasta 90 MPa y no se observaron variaciones de comportamiento en las curvas que hicieran pensar en la formación de defectos (figura 4.14.c).

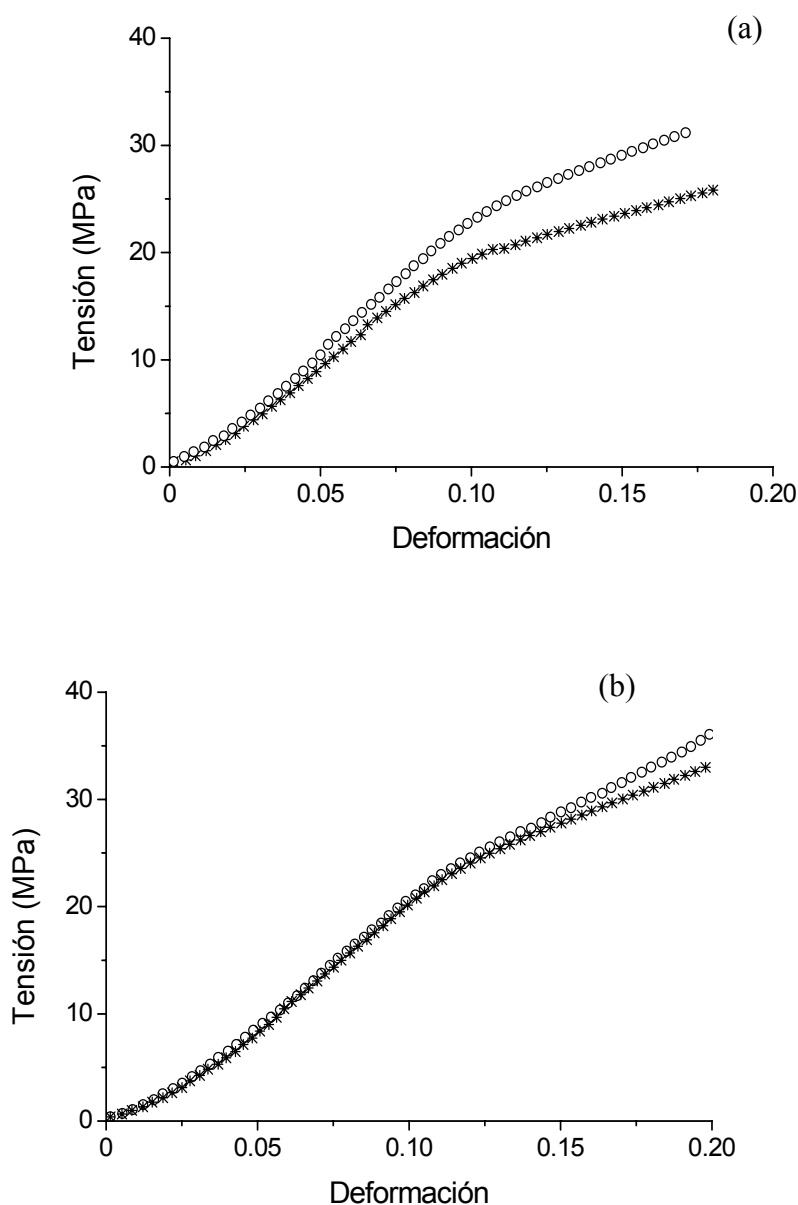


Figura 4.13. Curvas características tensión - deformación ingenieriles correspondientes a las piezas A-5YTZP secas (adhesivo 25 % en peso).

- a) Piezas en forma de cuadrado ($25 \times 25 \text{ mm}^2$).
b) Piezas en forma de disco (diámetro $\varnothing = 26 \text{ mm}$).

A partir de las figuras 4.13. y 4.14., se deduce que los fallos generales de las piezas secas (figura 4.14.a-b) se detectan en las curvas tensión - deformación por una disminución significativa de la pendiente (figura 4.13.), lo cual significa que un incremento en la deformación conduce sólo a un pequeño aumento en la tensión. El cambio de la pendiente de las curvas tensión -

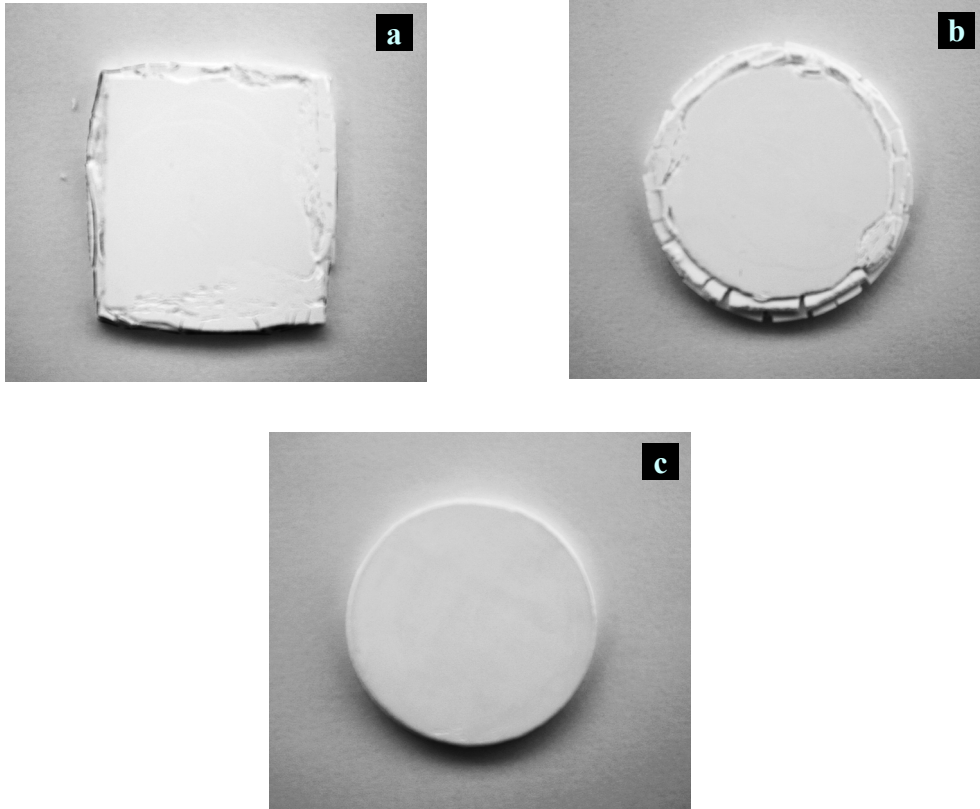


Figura 4.14. Aspecto macroscópico de las piezas A-5YTZP después del prensado (adhesivo 25 % en peso).

- a) Piezas en forma de cuadrado secas (hasta 20 MPa).
- b) Piezas en forma de disco secas (hasta 30 MPa).
- c) Piezas en forma de disco húmedas (hasta 90 MPa).

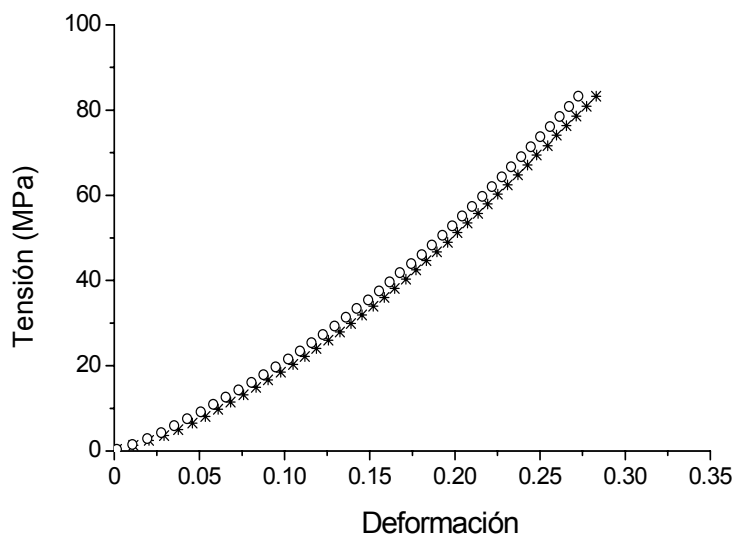


Figura 4.15. Curvas características tensión - deformación ingenieriles correspondientes a las piezas A-5YTZP en forma de disco húmedas (adhesivo 25 % en peso).

- deformación revela un deterioro de la estructura debido a la formación de grietas. Por su parte, en las curvas correspondientes a las piezas húmedas, se observa un incremento monótono de la pendiente a lo largo de todo el intervalo de presiones (figura 4.15.), lo que indica el aumento del contacto entre las partículas (figura 4.14.c).

No sólo los comportamientos generales de las piezas húmedas y secas en forma de disco prensadas hasta 90 MPa fueron totalmente distintos, como se discutió anteriormente, sino también, las macroestructuras de las piezas sinterizadas, después del prensado a bajas presiones, fueron extremadamente diferentes (figura 4.16.). En ambos casos se observó porosidad localizada a lo largo de la intercara entre las cintas lo que indicaba carencias en la unión entre ellas. En las piezas en forma de disco secas se detectaron adicionalmente grietas perpendiculares a las interfaces (figura 4.16.a). Estas grietas, originadas durante el prensado, son debidas a la falta de acomodo entre las deformaciones de las cintas rígidas secas en contacto. Por el contrario, el efecto lubricante del agua en las piezas húmedas mejora el flujo de masa, permitiendo el acomodo de la deformación.

Con el fin de establecer si la formación de las grietas perpendiculares podía ser detectada en las curvas tensión - deformación a bajos niveles de presión, como ocurría en los fallos generales, se analizaron las curvas tensión - deformación de cinco piezas fabricadas usando niveles de presiones bajos. Las curvas de las piezas secas (figura 4.17.a) coincidían satisfactoriamente hasta 10 MPa, y, a partir de este punto, se alcanzaban diferentes niveles de tensiones para deformaciones similares en las diferentes piezas. Por el

contrario, las curvas correspondientes a las piezas húmedas (figura 4.17.b) eran coincidentes a lo largo de todo el intervalo.

Las curvas representadas en la figura 4.17. pueden ser ajustadas a polinomios de tercer grado, por lo que, la curva representativa del comportamiento de las piezas se calculó como el valor medio de los cinco polinomios correspondientes a los ajustes de cinco curvas experimentales.

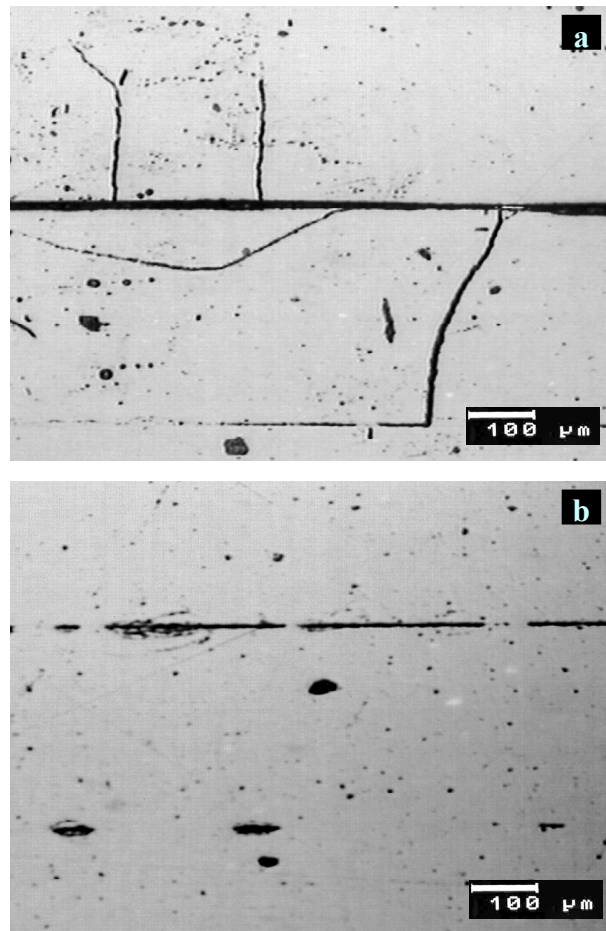


Figura 4.16. Microestructuras características de las piezas A-5YTZP prensadas hasta 10 MPa (adhesivo 25 % en peso). Micrografías ópticas de las secciones transversales pulidas.

- a) Pieza fabricada a partir las cintas secas.
- b) Pieza fabricada a partir las cintas húmedas.

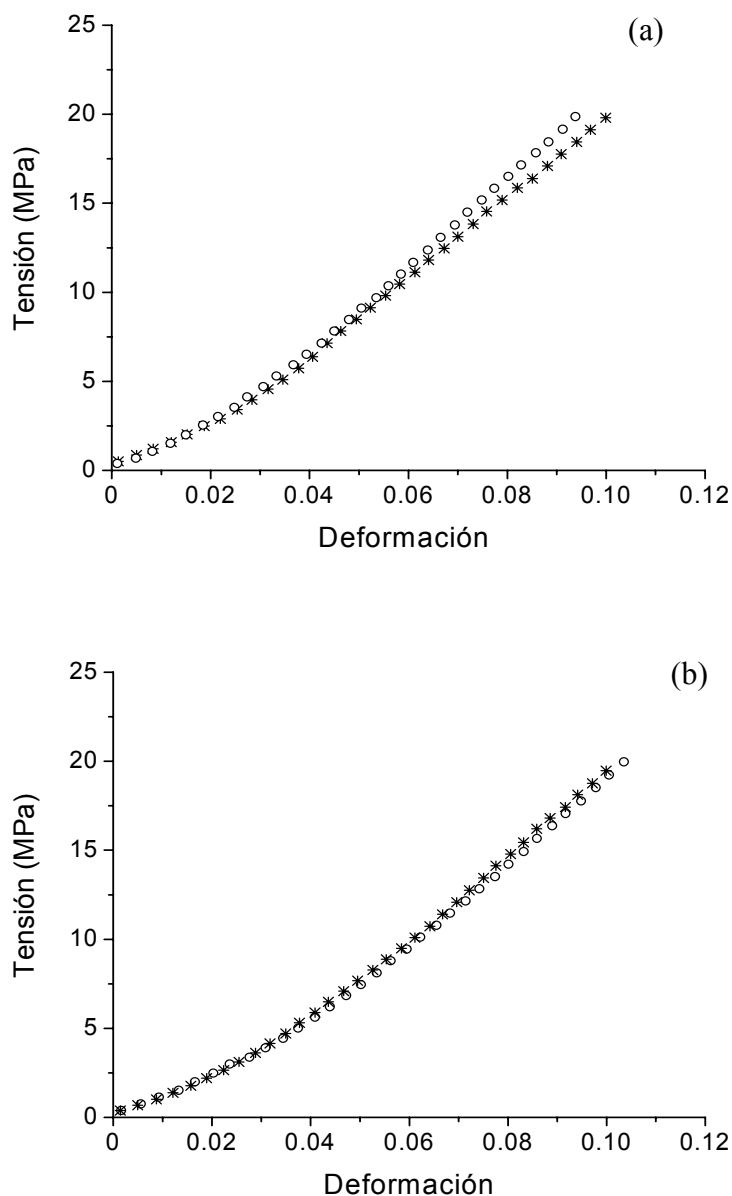


Figura 4.17. Comportamiento durante el prensado a bajas presiones de las muestras A-5YTZP en forma de disco (adhesivo 25 % en peso).

a) Dos curvas representativas de las piezas secas.

b) Dos curvas representativas de las piezas húmedas.

Como variabilidad se tomó la desviación estándar de los cinco valores. En la figura 4.18. se representan conjuntamente las curvas representativas y sus derivadas. Se observa un punto de inflexión, marcado por el máximo de la curva derivada, en las curvas tensión - deformación de las piezas secas

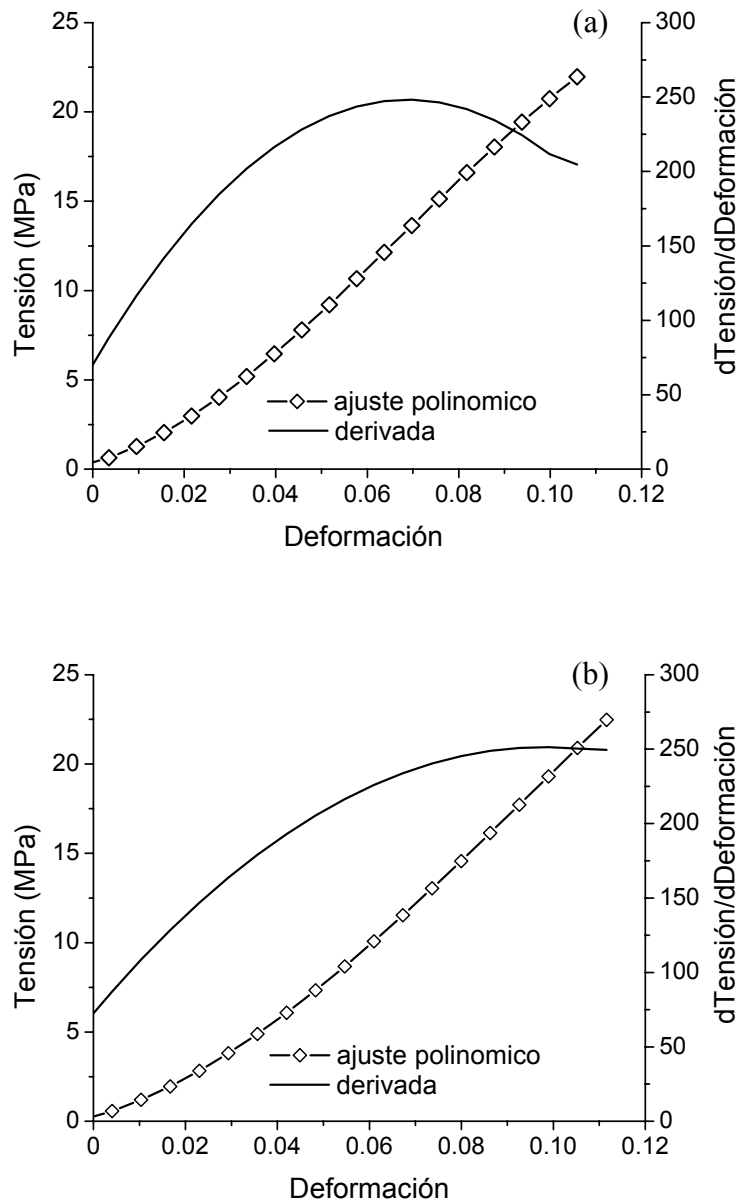


Figura 4.18. Comportamiento durante el prensado a bajas presiones de las piezas A-5YTZP en forma de disco (adhesivo 25 % en peso). Se representa la curva correspondiente al valor medio de los ajustes polinomicos de las curvas tensión - deformación ingenieriles correspondientes a cinco muestras fabricadas bajo condiciones nominalmente idénticas y las derivadas de estas curvas.

- a) Piezas secas.
- b) Piezas húmedas.

localizado en valores de la deformación 0.004-0.006 (figura 4.18.a), que corresponden a los niveles de presiones para los que se forman las grietas transversales, observadas en las piezas sinterizadas (aproximadamente a 10 MPa, figura 4.16.a). Después del punto de inflexión, la pendiente de la curva tensión - deformación comienza a disminuir, indicando el deterioro de la estructura debido a la formación de las grietas transversales observadas (figura 4.16.a). Por otro lado, ambas curvas, tanto las de tensión - deformación como las derivadas, crecen de forma monótona para las piezas húmedas en todo el rango de deformación considerado (figura 4.18.b). Por lo tanto, una observación detallada de las curvas tensión - deformación también permite predecir la formación de grietas transversales en las piezas (figura 4.16.). A partir de estas observaciones, se puede concluir que la forma y el pretratamiento (húmedo/seco) de las cintas son parámetros determinantes en el comportamiento de las piezas durante el prensado.

A partir de este momento el estudio del procesamiento se realizó en las cintas húmedas en forma de disco, evitando de ese modo las tensiones debidas a esquinas y las tensiones de fricción en las muestras secas.

4.3.2. Selección de la concentración del agente adhesivo

Una vez fijadas las condiciones óptimas para el prensado de las cintas sin generar grietas se procedió al ajuste de los parámetros de procesamiento con el fin de minimizar la extensión de la porosidad en la zona de la interfaz (figura 4.16.b). Este estudio se abordó desde dos puntos de vista, a saber: los niveles de presión finales y las características del agente adhesivo.

En la figura 4.19. se muestra el comportamiento tensión - deformación de las piezas en forma disco húmedas fabricadas usando como agente adhesivo diluciones acuosas al 5, 25 y 50 % en peso de la emulsión aglomerante. Para los tres niveles de contenido de aglomerante considerados, las curvas son prácticamente coincidentes en el rango de bajas tensiones (menores de 10 MPa). Sin embargo, a partir de 10 MPa se observa que, para los mismos niveles de deformación, concentraciones más altas de aglomerante en el agente adhesivo alcanzan menores presiones. Menor presión para los mismos niveles de deformación indica menores contactos partícula - partícula en la interfaz entre las cintas constituyentes. Por lo tanto, el uso de altas concentraciones de aglomerante crea una capa entre las cintas que disminuye los contactos partícula - partícula y por tanto, la capacidad de unión tras la sinterización. El aspecto a baja magnificación ($\sim x10$), de las piezas sinterizadas fabricadas utilizando diferentes presiones y contenidos de aglomerante en el agente adhesivo se muestra en la figura 4.20. Estas muestras han sido

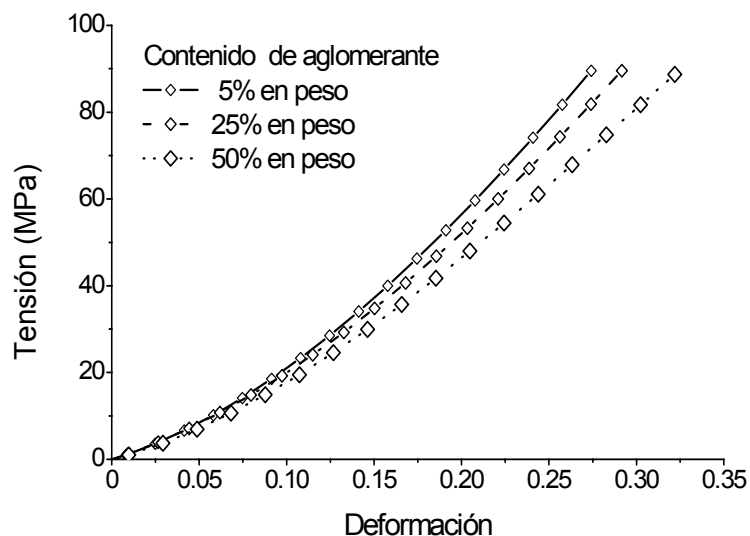


Figura 4.19. Comportamiento durante prensado hasta 90 MPa de las piezas A-5YTZP con forma de disco húmedas fabricadas utilizando distintas concentraciones de agente adhesivo.

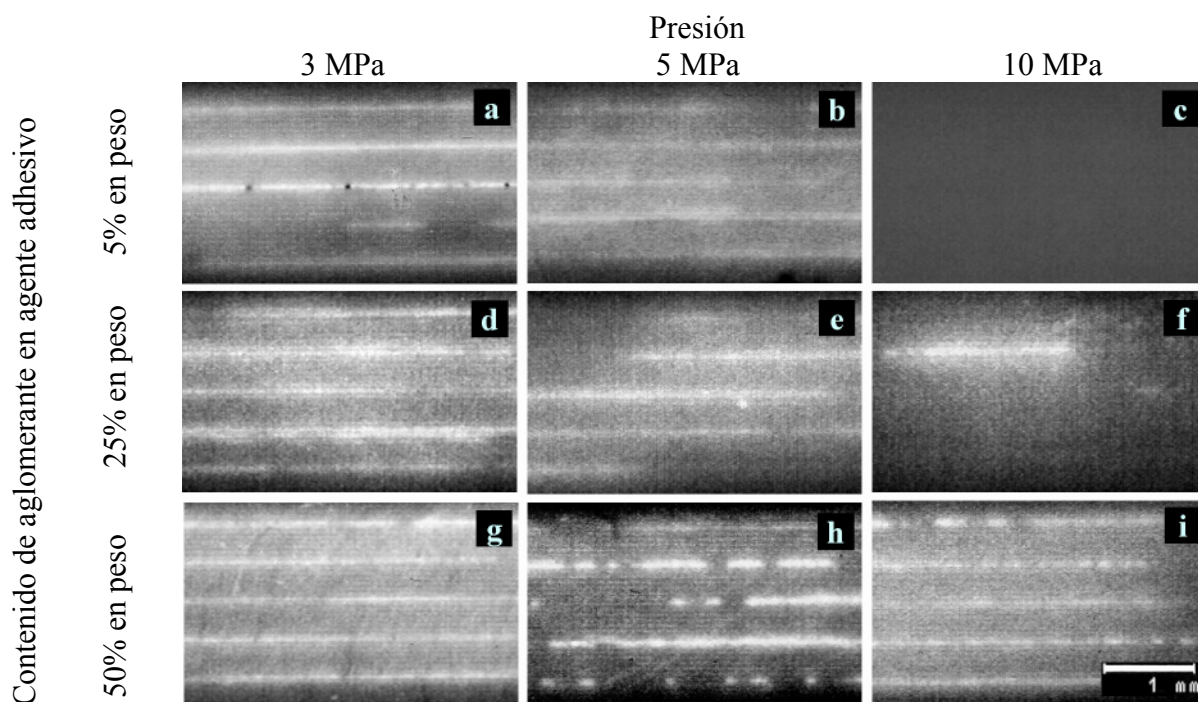


Figura 4.20. Micrografías ópticas de las secciones transversales de las piezas A-5YTZP en forma de disco húmedas prensadas con distintas presiones y utilizando distintas concentraciones del agente adhesivo. La separación entre las capas es revelada claramente con un líquido penetrante y luz ultravioleta.

cortadas, pulidas e impregnadas con líquido penetrante. La separación entre las capas, revelada claramente por el líquido penetrante bajo luz ultravioleta, es observada en todos los casos de agentes adhesivos con contenidos en aglomerante más altos y/o presiones más bajas. Al este nivel de magnificación, no se detectaron defectos en las interfaces para las presiones mayores (10 MPa) y los contenidos en aglomerantes menores (5 % en peso).

La figura 4.21. muestra el aspecto de las interfaces observadas mediante microscopía electrónica de barrido. Los defectos revelados por el líquido penetrante (figura 4.20.), estaban formados por zonas lineales de baja densidad y poros, cuya anchura y frecuencia era mayor para presiones menores y en los contenidos de aglomerante en el agente adhesivo mayores

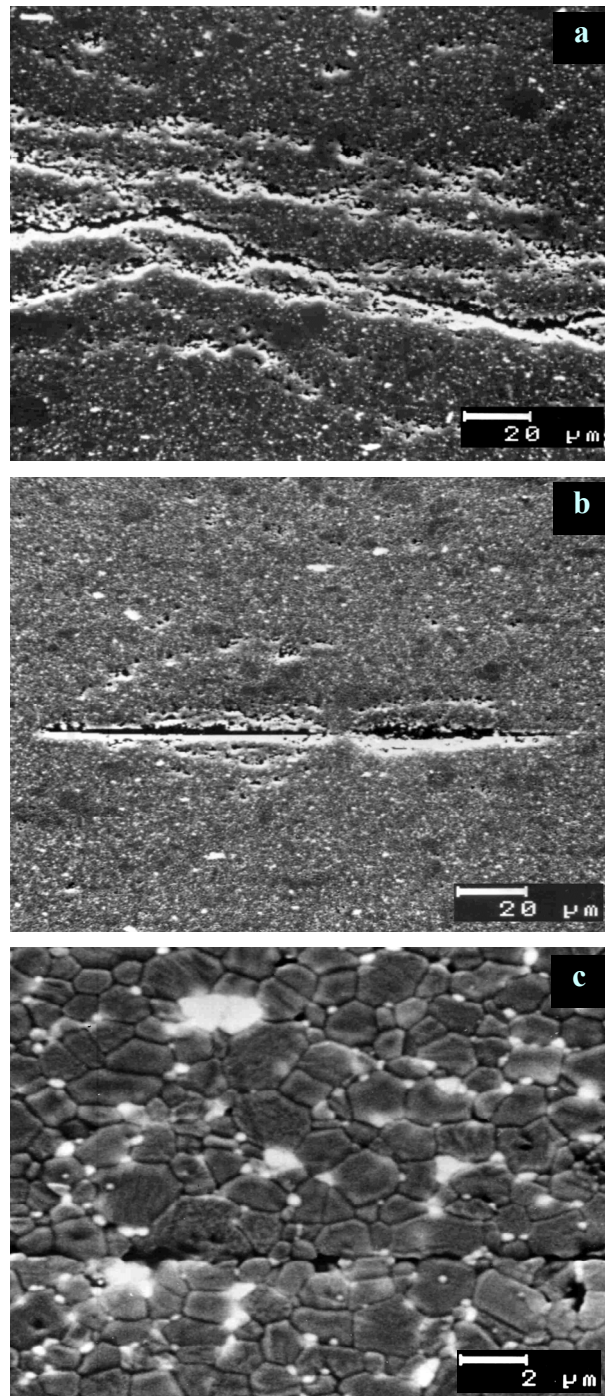


Figura 4.21. Microestructuras características de las piezas A-5YTZP en forma de disco húmedas prensadas hasta 10 MPa con distintas concentraciones del adhesivo. Micrografías MEB de las secciones transversales pulidas y atacadas térmicamente a 1400 °C durante 1 minuto.

- a) Pieza fabricada utilizando adhesivo con contenido de aglomerante de 50 % en peso. Zonas de interfaces con alta porosidad.
- b) Pieza fabricada utilizando adhesivo con contenido de aglomerante de 25 % en peso. Defectos a escala más pequeña, localizados en las zonas de interfaces.
- c) Pieza fabricada utilizando adhesivo con contenido de aglomerante de 5 % en peso. Defectos en interfaces menos frecuentes y de menor tamaño.

(figura 4.21.a-b). En las piezas fabricadas utilizando concentraciones más bajas de aglomerante en el agente adhesivo y 10 MPa (figura 4.21.c) también se observaron, defectos a nivel MEB con mucha menos frecuencia.

La discusión anterior demuestra que el contenido de aglomerante en agente adhesivo es un parámetro importante en el procesamiento de las cintas con un fuerte efecto en la microestructura final de las piezas sinterizadas. Sin embargo, este hecho no puede ser derivado de los valores de densidad en verde, generalmente utilizados para determinar la eficacia del procesamiento en verde.

Contenido de aglomerante	Presión (MPa)	ρ verde		ρ sinterizada	
		(g/cm ³)	$\frac{\rho_{pieza}}{\rho_{cinta}}$	(g/cm ³)	(% DT)
5 %	3	2.38 ± 0.01	98.0 ± 0.4	3.99 ± 0.01	97.9 ± 0.1
	5	2.39 ± 0.01	98.4 ± 0.4	4.00 ± 0.01	98.1 ± 0.1
	10	2.40 ± 0.01	98.8 ± 0.3	4.03 ± 0.02	98.7 ± 0.4
	15	2.43 ± 0.01	100.0 ± 0.4	4.03 ± 0.02	98.7 ± 0.1
	18	2.44 ± 0.01	100.0 ± 0.1	4.03 ± 0.02	98.7 ± 0.1
25 %	3	2.39 ± 0.01	98.4 ± 0.4	3.96 ± 0.01	97.1 ± 0.1
	5	2.39 ± 0.01	98.4 ± 0.4	3.98 ± 0.02	97.5 ± 0.2
	10	2.40 ± 0.01	98.8 ± 0.3	3.99 ± 0.02	97.9 ± 0.5
50 %	3	2.39 ± 0.01	98.4 ± 0.4	3.96 ± 0.04	97.0 ± 0.4
	5	2.39 ± 0.01	98.4 ± 0.1	3.98 ± 0.03	97.6 ± 0.4
	10	2.39 ± 0.01	98.4 ± 0.4	3.98 ± 0.01	97.5 ± 0.2

Tabla 4.10. Densidad en verde y sinterizada de las piezas A-5YTZP en forma de disco húmedas prensadas con distintas presiones y utilizando distintos contenidos de aglomerante en agente adhesivo.

Como se muestra en la tabla 4.10., las densidades en verde de las piezas para cada nivel de presión coinciden, sin afectar las diferencias en las microestructuras de las interfaces encontradas para los distintos contenidos de aglomerante en agente adhesivo utilizado en la fabricación de las piezas (figura 4.21.). Esto ocurre porque los valores de densidad están determinados, no sólo

por la densidad individual de las capas y los huecos posibles entre ellas sino, también, por la densidad del agente adhesivo.

Por el contrario, las densidades de las piezas sinterizadas son menores cuando se emplean presiones menores y el contenido de aglomerante mayores, de acuerdo con las microestructuras observadas en las figuras 4.20. y 4.21.

A partir de estos resultados, se seleccionó el agente adhesivo con menor concentración de aglomerante como el más apropiado para fabricar las piezas por prensado en verde las cintas húmedas obtenidas por colaje en cinta en base acuosa.

4.3.3. Efecto de la presión

Para averiguar si los defectos microestructurales observados por MEB podían ser evitados incrementando los niveles de presión, se fabricaron piezas adicionales utilizando un agente adhesivo del contenido más bajo de aglomerante (5% en peso), y presiones de hasta 18 MPa. En todos los casos se analizaron las curvas tensión - deformación para verificar la ausencia de fractura durante el prensado, como se discutió previamente. Las presiones aplicadas por encima de 15 MPa no afectaron significativamente a los valores de densidad. Por el contrario, la observación por MEB de las muestras producidas utilizando la presión de 18 MPa, reveló la formación de una buena unión de la interfaz (figura 4.22.a) mientras que en las muestras obtenida a 15 MPa se observaron defectos típicos de una mala unión entre las interfaces,

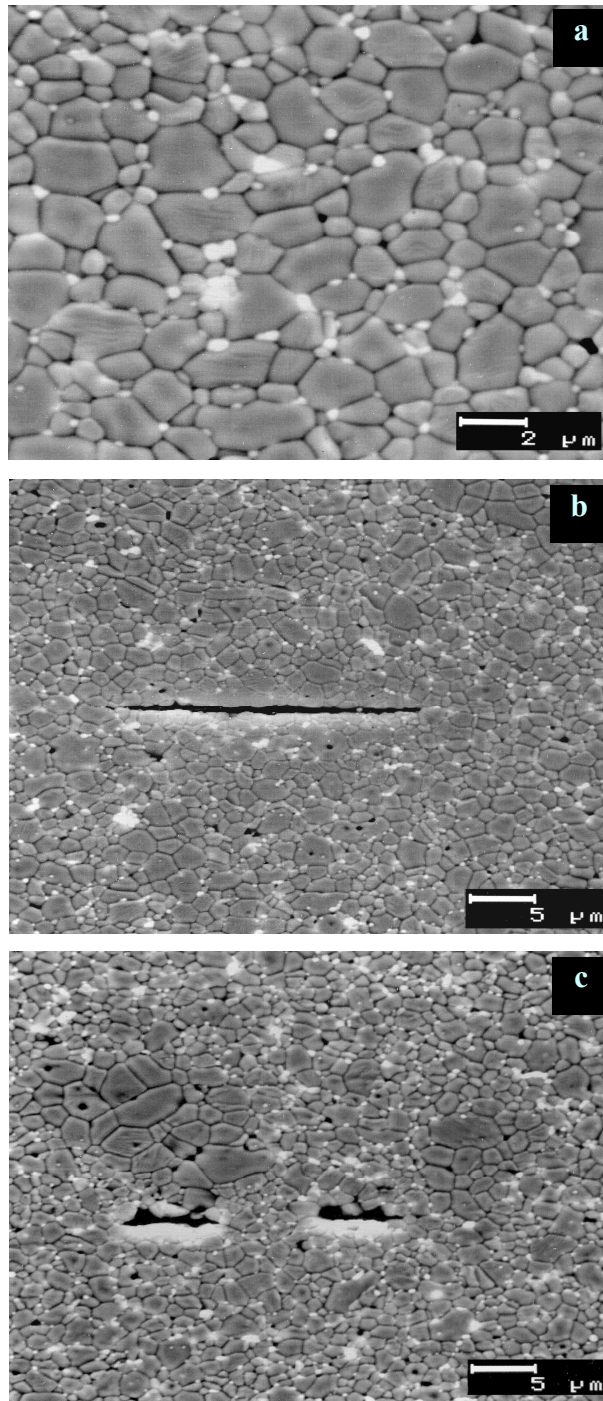


Figura 4.22. Microestructuras características de las piezas A-5YTZP en forma de disco húmedas prensadas utilizando distintas presiones. Micrografías MEB de las secciones transversales, pulidas y atacadas térmicamente a 1400°C durante 1 minuto.

- a) Pieza prensada con una presión de 15 MPa mostrando la unión buena y uniforme en casi toda la zona de interfaz.
- b) Pieza prensada con una presión de 15 MPa mostrando la presencia de algunos defectos longitudinales.
- c) Pieza prensada con una presión de 18 MPa en la que se encontraron defectos menos frecuentes y de menor tamaño.

caracterizados anteriormente en las piezas de 10 MPa (figura 4.21.c), aunque a una escala mucho menor (figura 4.22.b). Habitualmente estos defectos de pequeño tamaño, se observaron con mayor frecuencia en la zona central.

El incremento de la presión hasta 18 MPa sirve para minimizar la frecuencia y el tamaño de los defectos llegando estos a ser del tamaño de los típicos de procesamiento o intrínsecos del material (aglomerados, granos, poros, etc.) Esto se puede observar en la figura 4.22.c, y también desde los valores de densidad sinterizada (tabla 4.10.).

4.3.4. Extensión del proceso a cintas de A-40YTZP

Para confirmar la eficacia del proceso descrito en la fabricación de piezas laminadas, se obtuvieron piezas monolíticas de A-40YTZP (tabla 4.9.) por apilamiento de cintas húmedas. La figura 4.23.a muestra la curva de tensión – deformación media y su derivada en el intervalo de bajas presiones (hasta 20 MPa) para estas muestras.

En las piezas fabricadas a partir de las cintas de A-40YTZP se observaron altos valores de desviaciones estándar en las curvas tensión - deformación para las tensiones de 3-12 MPa (figura 4.23.a). Esta mayor variabilidad en el comportamiento de las piezas puede deberse a la ausencia de contactos partícula – partícula, por lo que el acomodo en las zonas de contacto en las interfaces se realiza por movimiento del agente adhesivo. A partir de 12 MPa el comportamiento de las distintas piezas se hace casi idéntico, lo que puede señalar que la mayoría de la formación de los contactos partícula - partícula en la interfaz de las cintas ha terminado.

Como se puede observar en la figura 4.23.b, los valores de las derivadas indican un comportamiento monótono en todo el rango de presiones considerado. Esto indica la ausencia de formación de grietas transversales (de

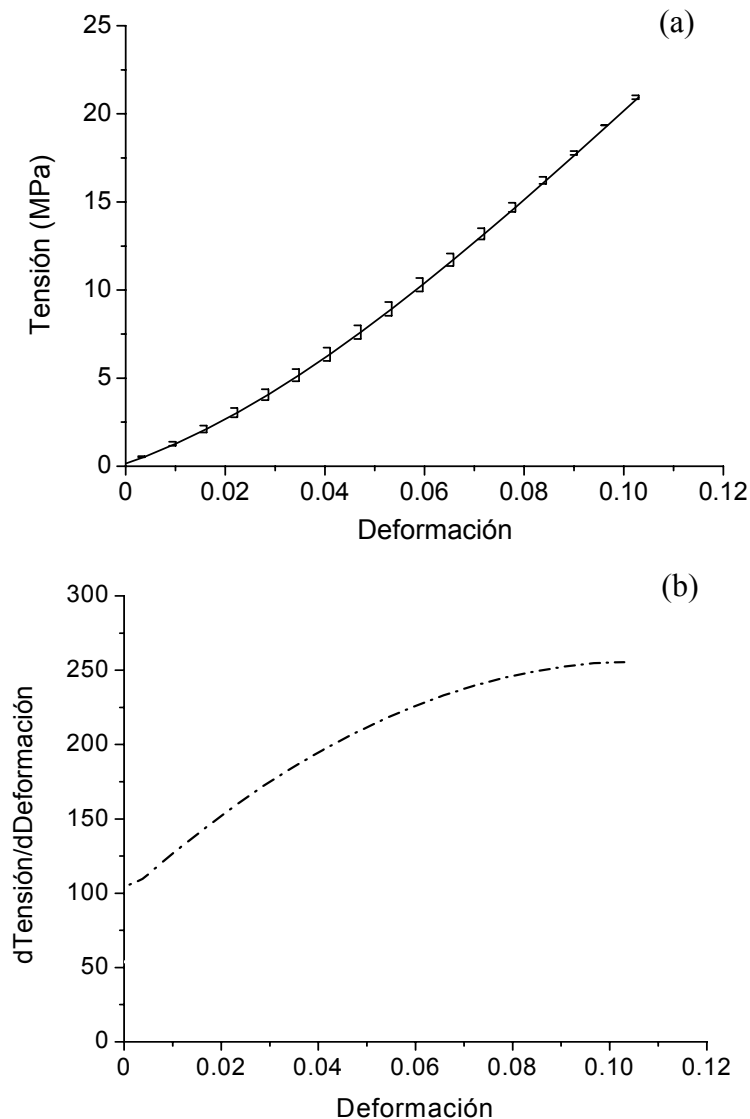


Figura 4.23. Comportamiento durante el prensado a bajas presiones (hasta 20 MPa) de las piezas fabricadas utilizando cintas A-40YTZP en forma de disco húmedas.

a) Curva correspondiente al valor medio de los ajustes polinómicos de las curvas tensión-deformación ingenieriles correspondientes a cinco muestras fabricadas bajo condiciones nominalmente idénticas.

b) Derivada de la curva (a).

acuerdo con los anteriores resultados para la composición A-5YTZP, (figura 4.18.). La observación por microscopía óptica de secciones transversales de estas piezas, confirmó la ausencia de grietas perpendiculares (figura 4.24.). La ausencia de un punto de inflexión determina que todo el intervalo es admisible (hasta 20 MPa) para la fabricación de piezas libres de grietas transversales.

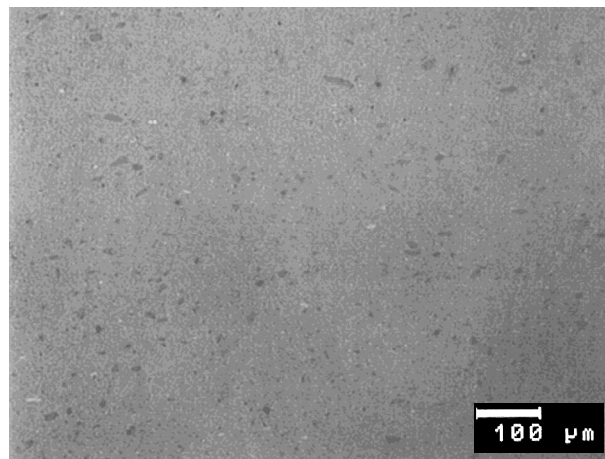


Figura 4.24. *Micrografía óptica de una sección transversal pulida de una pieza A-40YTZP prensada hasta 18 MPa. No se observa la formación de defectos.*

Los resultados de densidad de las piezas en verde y sinterizadas para la composición A-40YTZP prensadas en el intervalo de 3-18 MPa están recogidos en la tabla 4.11. A efectos comparativos, en la misma tabla se incluyen los valores de densidad de las cintas constituyentes. Se observa un aumento de la densidad en verde y sinterizada con el incremento de la presión. En este intervalo de bajas presiones, las piezas A-40YTZP representan un incremento monótono de los valores de densidad en verde en función de la presión.

En la figura 4.25. se muestran micrografías características de las secciones transversales de las piezas A-40YTZP. En las piezas prensadas a presión menor o igual a 15 MPa, se observaron defectos lineales de tamaño

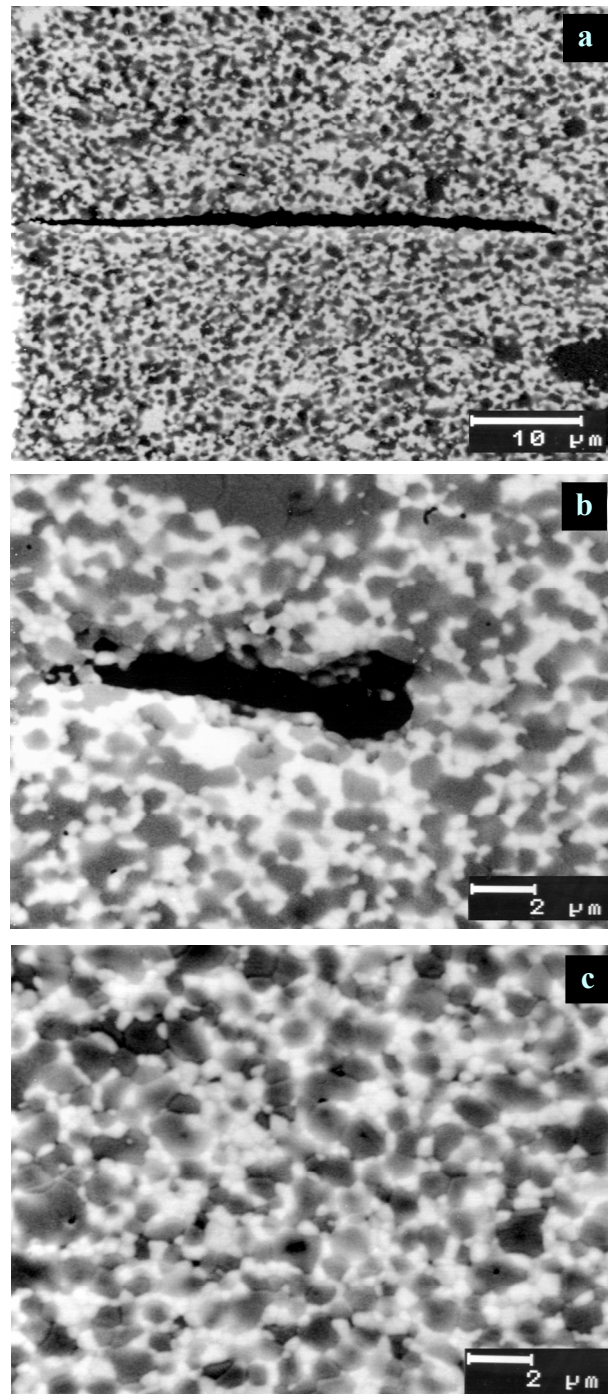


Figura 4.25. Microestructuras características de las piezas A-40YTZP en forma disco húmedas prensadas utilizando distintas presiones. Micrografías MEB de las secciones transversales pulidas y atacadas térmicamente a 1400 °C durante 1 minuto.

- a) Pieza obtenida a una presión de 15 MPa. Se observan defectos longitudinales a lo largo de la interfaz.
- b) Unión generalmente buena y uniforme en la zona de la interfaz de las muestras prensadas con una presión de 18 MPa.
- c) Pieza prensada con una presión de 18 MPa. Defectos menos frecuentes y de menor tamaño a lo largo de la interfaz.

relativamente grande (40-100 μm) en la zona de la intercara (figura 4.25.b). Para estas probetas, los valores de densidad en verde, menores que los de la cinta (tabla 4.11.), son sensibles a la presencia de defectos. Las piezas prensadas a 18 MPa, presentaron los mismos valores de densidad que la cinta, hecho este que complementa la observación de que la frecuencia y el tamaño de los defectos (5-8 μm) en la zona de las interfaces se han visto minimizados hasta un rango de defectos microestructurales, tales como poros o aglomerados. En estas piezas, se observó una unión buena y uniforme entre las capas (figura 4.25.c).

Material	Presión (MPa)	ρ verde		ρ sinterizada	
		(g/cm ³)	$\frac{\rho_{\text{pieza}}}{\rho_{\text{cinta}}}$	(g/cm ³)	(% DT)
A-40YTZP	3	2.61 ± 0.02	98.5 ± 0.8	4.76 ± 0.01	98.5 ± 0.1
	5	2.61 ± 0.01	98.5 ± 0.4	4.76 ± 0.01	98.5 ± 0.1
	10	2.63 ± 0.01	99.2 ± 0.4	4.78 ± 0.01	99.0 ± 0.1
	15	2.64 ± 0.01	99.6 ± 0.4	4.79 ± 0.01	99.2 ± 0.2
	18	2.65 ± 0.01	100.0 ± 0.4	4.79 ± 0.01	99.2 ± 0.1

Tabla 4.11. Densidad en verde y de las piezas sinterizadas fabricadas utilizando cintas A-40YTZP en forma de disco húmedas, en función de la presión aplicada.

Finalmente, al igual que en el caso de las cintas con composición A-5YTZP, para el apilamiento de las cintas A-40YTZP se selecciono la presión de 18 MPa.

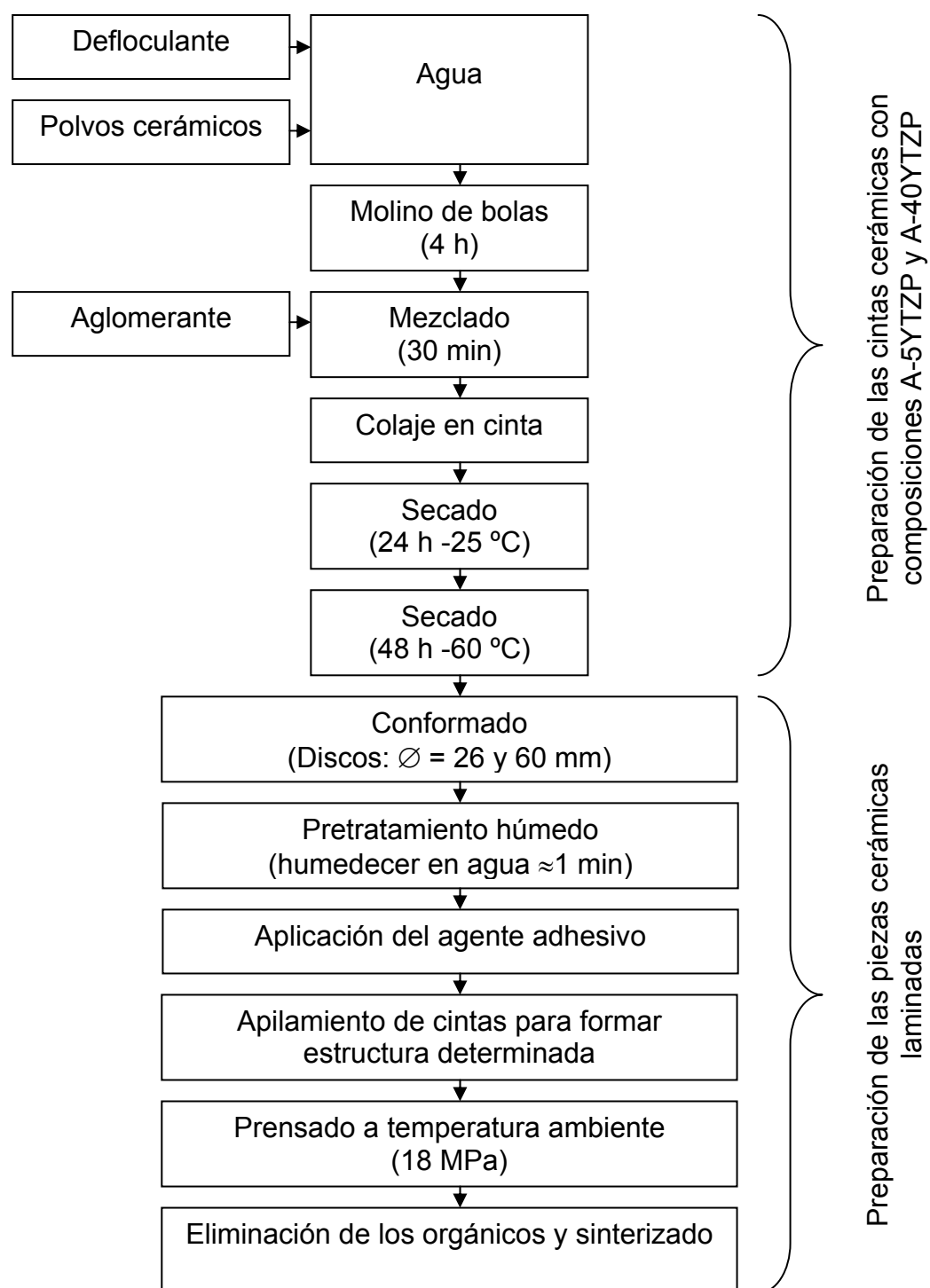


Figura 4.26. Esquema del nuevo método de procesamiento desarrollado.

4.4. Procesamiento de los materiales laminados

Una vez optimizado el método de procesamiento de materiales monolíticos de composición igual a la de las capas, se procedió a la fabricación de los materiales laminados.

El problema fundamental que plantea el procesamiento de materiales laminados es lograr la sinterización compatible de las capas [173-175] y, en los laminados estudiados en este trabajo, llegar a la formación de interfaces fuertes.

4.4.1. Defectos debidos al procesamiento de estructuras laminadas

Inicialmente, para la obtención de los sistemas laminados L1 y L2 (figura 2.1.) se utilizaron cintas de composiciones A-5YTZP y A-40YTZP obtenidas utilizando el proceso de colaje en cinta óptimo para cada composición monolítica (tabla 4.8.). Sin embargo, al fabricar la estructura laminada e inspeccionar la sección transversal de las piezas obtenidas se observó la presencia defectos en forma de grietas transversales formadas en las capas interiores de composición A-40YTZP y que se extendían $\approx 10 - 30 \mu\text{m}$ en las capas contiguas de composición A-5YTZP (figura 4.27.b). Las grietas presentaban una apertura de $\approx 2-10 \mu\text{m}$ (figura 4.28.). La mayoría de los estudios previos de la formación de estas grietas transversales [47, 176] sugieren que estas grietas se producen durante el ciclo de enfriamiento desde la temperatura de sinterización y afirman que están causadas por las tensiones debidas a las diferencias entre contracciones de las distintas capas durante el enfriamiento.

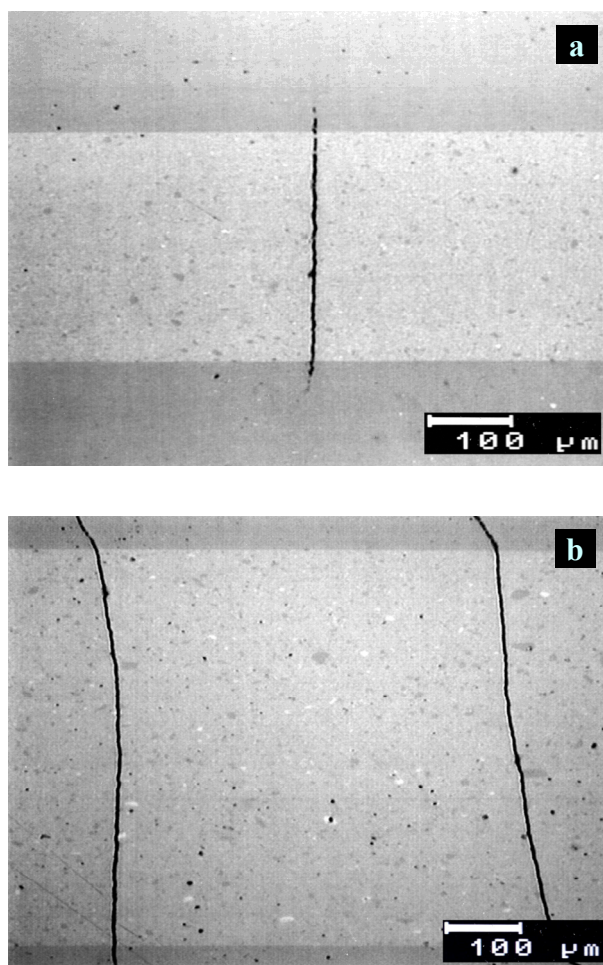


Figura 4.27. Microestructuras características de la sección transversal pulida de los materiales laminados fabricados a partir de las cintas A-YTZP y A-40YTZP. Micrografías ópticas de las probetas pulidas. Se observan los defectos tipo grieta transversal originados en las capas de A-40YTZP.

- a) Sistema laminado L1.
- b) Sistema laminado L2.

La observación en detalle de los labios de las grietas por MEB reveló que los granos presentaban un superficie redondeada, aspecto característico de los granos localizados en la superficie de poros desarrollados durante la sinterización (figura 4.28.b), sugiriendo que la formación de estas grietas se produce debido a la sinterización diferencial. Por el contrario, si estas grietas se hubieran desarrollado debido a fractura durante el enfriamiento, presentarían las características de las superficies de fractura de materiales cerámicos:

bordes de grano facetados y/o planos de clivaje, correspondientes a fractura intergranular y transgranular, respectivamente.

La formación del tipo de grietas observadas en las figuras 4.27. y 4.28. ha sido también sugerida por otros investigadores [173, 174, 177] que observaron este tipo de defectos que no presentaban superficies de fractura (transgranular, intergranular o mixto).

En general la velocidad y el grado de sinterización vienen determinados por las características de los polvos (tamaño de grano, superficie específica y composición) y del compacto en verde (porosidad). Winter y col. [175] propusieron la modificación de la microestructura de los compactos en verde

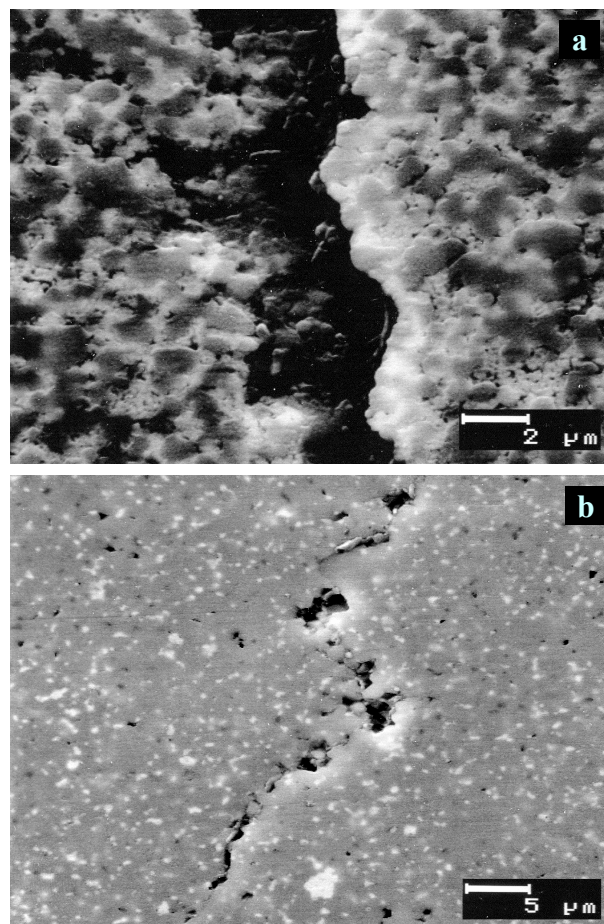


Figura 4.28. Micrografías de una grieta transversal. Sección transversal pulida y atacada químicamente de la estructura laminada L1.

a) Aspecto típico de la grieta en la capa A-40YTZP.

b) Extensión de la grieta en la capa A-5YTZP.

mediante aditivos que dieran lugar a porosidad a alta temperatura como método para obtener capas con niveles de porosidad similares y con ello eliminar los defectos de sinterización.

Los polvos de partida de alúmina e YTZP utilizados en este trabajo presentan características físicas (tamaño de grano, superficie específica, tabla 4.1.) similares. Por otra parte, la composición de las cintas está fijada por el diseño propuesto (capítulo 2). Dado que las cintas utilizadas en nuestro caso (A-5YTZP y A-40YTZP) tienen las densidades en verde significativamente diferentes, se propuso que ésta fuera la principal razón de aparición de los defectos.

Se analizaron las curvas dilatométricas de las piezas monolíticas de las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP. En la figura 4.29. se muestra que la contracción comienza a la misma temperatura (≈ 1050 °C) para ambas piezas monolíticas. Pero, al aumentar la temperatura hasta 1150 °C aparecen

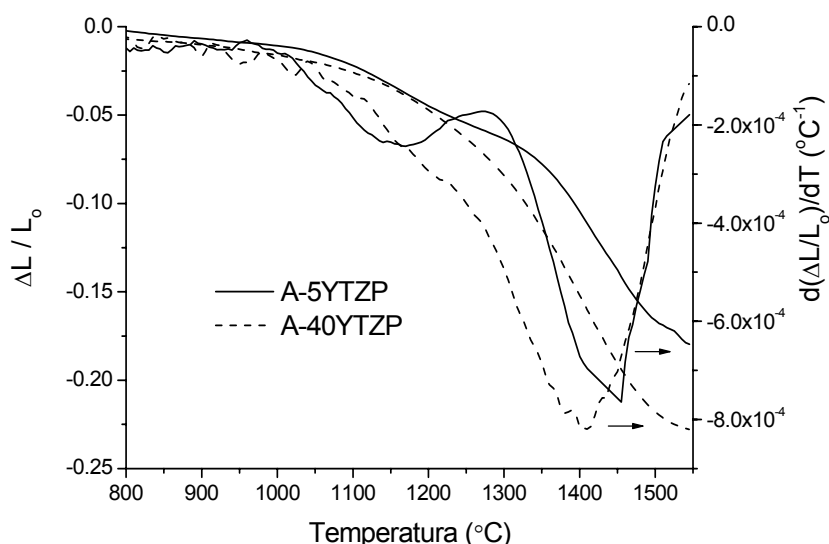


Figura 4.29. Curvas dilatométricas de las piezas monolíticas con composiciones A-5YTZP y A-40YTZP.

diferencias significativas en la velocidad de contracción y estas diferencias se incrementan al aumentar la temperatura. Las contracciones finales antes del ciclo isotérmico a 1550 °C son 17 % y 22 % para las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. Según Cai y col. [173, 174] las tensiones debidas a densificación diferencial de las capas pueden causar la aparición de fisuras que sirven como núcleos de un agrietamiento transversal, como el observado (figuras 4.27. y 4.28.). Por ello, como alternativa para eliminar los defectos de sinterización, se propuso el uso de las cintas con las densidades en verde del mismo orden que se denominaron A-5YTZP^I y A-40YTZP^I (tabla 4.8.).

4.4.2. Optimización de los parámetros de procesamiento y estructuras laminadas obtenidas

De acuerdo con las conclusiones del apartado anterior, se modificaron los parámetros del procesamiento coloidal, en particular el contenido en sólidos (tabla 4.8., apartado 4.1.2.2.), para obtener cintas con densidades en verde del mismo orden. Las cintas seleccionadas, A-5YTZP^I y A-40YTZP^I se utilizaron para fabricar piezas monolíticas y las curvas dilatométricas correspondientes a ellas se representan en la figura 4.30. Se puede observar que el inicio de la contracción empieza a una temperatura más baja para la composición A-5YTZP^I que para A-40YTZP^I y que estas diferencias en los niveles de contracción se mantienen hasta una temperatura de 1350 °C. A partir de esta temperatura las dos composiciones consideradas alcanzan unos niveles de contracción similares dando lugar a diferencias entre las contracciones finales del ≈ 1 % antes del segmento isotérmico. Estos cambios en la cinética de sinterización de las piezas monolíticas con composición A-5YTZP^I y A-40YTZP^I

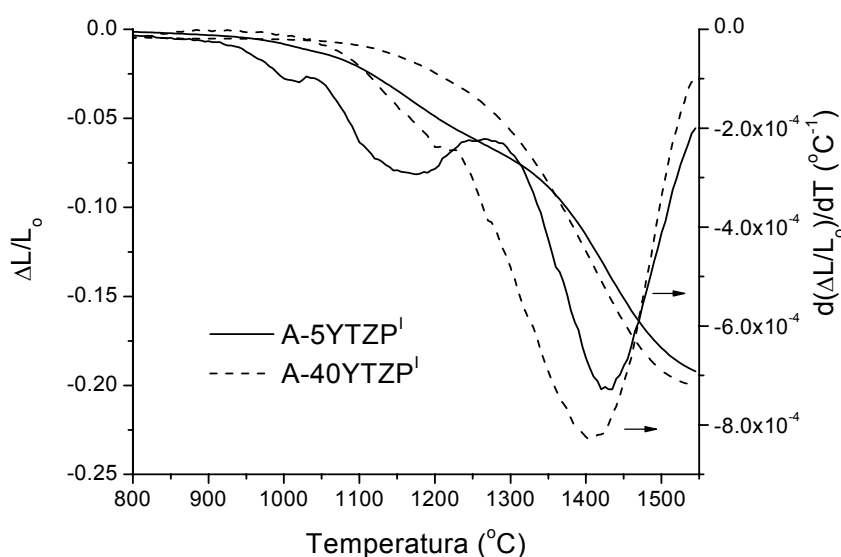


Figura 4.30. Curvas dilatométricas de las piezas monolíticas con composiciones A-5YTZP^I y A-40YTZP^I.

favorecen la capacidad de co-sinterizar estas cintas en una estructura laminada.

El análisis de la sección transversal por MEB de las piezas laminadas L1 y L2 fabricadas a partir de las cintas A-5YTZP^I y A-40YTZP^I reveló la ausencia de grietas transversales debidas a la contracción diferencial (figura 4.31.). Estos resultados demostraron que la eliminación de las tensiones causadas por la densificación en el rango de temperaturas en el que tiene lugar la máxima aceleración de la sinterización, es el aspecto más importante en este tipo de estructuras laminadas. En primer lugar, existen diferencias significativas entre el nivel y la velocidad de contracción de sinterización entre A-5YTZP^I y A-40YTZP^I antes de que la máxima velocidad de contracción sea alcanzada (figura 4.30.). En segundo lugar, el material monolítico A-40YTZP^I llega a la temperatura del segmento isotérmico (1550 °C) ya casi sinterizado (la contracción total durante el ciclo isotérmico es <1 %, figura 4.32.a) mientras que el material monolítico A-5YTZP^I obtiene una contracción significativa (3 %,

figura 4.32.a) durante el tratamiento isotérmico. Como consecuencia de esto, las capas de composición A-5YTZP^I están sometidas a tracción por las tensiones de densificación durante las últimas etapas de sinterización. Sin embargo, ninguna de estas deformaciones diferenciales causaron la aparición de defectos en estas sistemas laminados, que presentaron la máxima velocidad de contracción para niveles de contracción a temperaturas similares. Por el

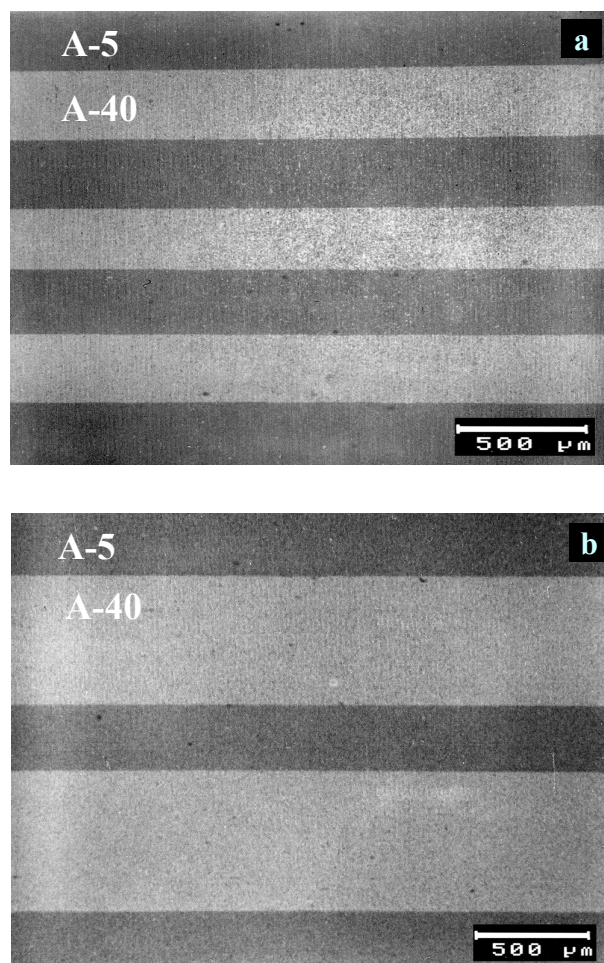


Figura 4.31. Micrografías de las secciones transversales pulidas de los materiales laminados fabricados a partir de las cintas A-YTZP^I y A-40YTZP^I. Micrografías MEB de las probetas pulidas y atacadas térmicamente a 1400 °C. No se observa la formación de defectos relacionados con el procesamiento.

- a) Estructura laminada L1.
- b) Estructura laminada L2.

contrario, la máxima velocidad de contracción para los monolíticos A-5YTZP y A-40YTZP ocurrió a temperaturas significativamente diferentes (figura 4.29.), lo que causó la aparición de grietas transversales.

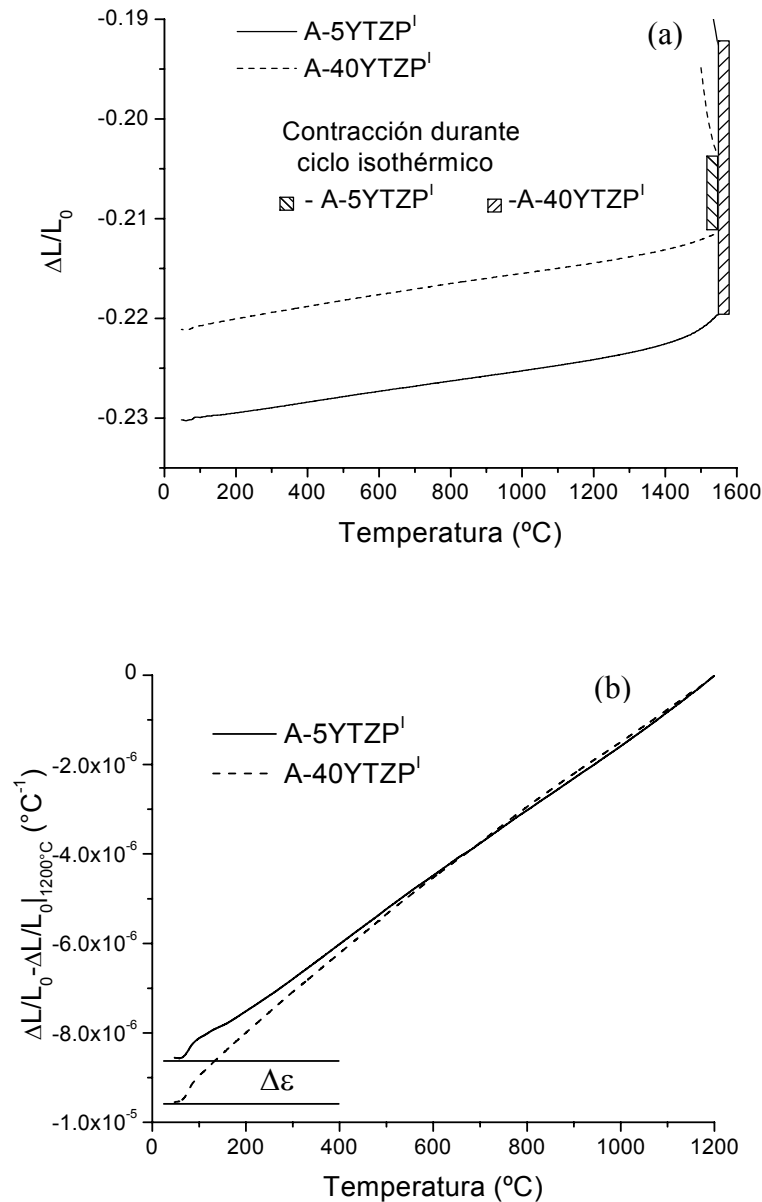


Figura 4.32. Curvas dilatométricas correspondientes a piezas monolíticas con composiciones A-YTZP^I y A-40YTZP^I.

a) Ciclo isotérmico.

b) Ciclo de enfriamiento desde 1200 °C.

Basándose en los resultados de análisis de la sección transversal por MEB de las piezas laminadas (figura 4.31.) y los resultados de las curvas dilatómetricas de las piezas monolíticas (figura 4.32.b) se decidió proceder con la fabricación de las estructuras laminadas L1 y L2 a partir de las cintas con composiciones A-5YTZP^I y A-40YTZP^I que presentan niveles de porosidad iniciales similares.

Como se puede observar a partir de la figura 4.32.b, no hay cambios bruscos de la curva de enfriamiento desde la temperatura de sinterización, lo que indica que no hay transformación apreciable de t-ZrO₂ a m-ZrO₂ en los materiales con composiciones A-5YTZP^I y A-40YTZP^I. Esta observación está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X (figura 4.12.) y con la ausencia de efectos térmicos en las curvas de análisis térmico diferencial (figura 4.10.). Teniendo en cuenta estos resultados, se ha deducido que los cambios volumétricos experimentados por los materiales son debidos únicamente a la expansión térmica.

4.4.3. Caracterización microestructural de los materiales laminados obtenidos

En la figura 4.31. se muestra una visión general de las estructuras laminadas obtenidas, donde las zonas claras corresponden a la composición A-40YTZP^I (con más alto contenido de YTZP) y las zonas más oscuras a la composición A-5YTZP^I.

En la figura 4.31.a se muestra la estructura laminada L1, que consiste en 7 capas; 4 de A-5YTZP^I y 3 de A-40YTZP^I todos con espesores de $\approx 430 \pm 20$. Los espesores de las capas observadas son casi coincidentes con los valores

del diseño propuesto (figura 2.1.) y dan un error de ≈ 5 y ≈ 3 % para las cintas de A-5YTZP^I y A-40YTZP^I, respectivamente.

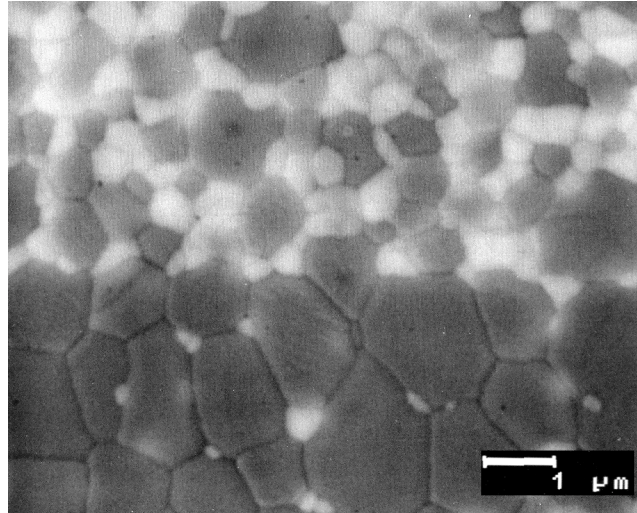


Figura 4.33. Microestructura característica de la sección transversal en la zona de interfaz entre capas A-YTZP y A-40YTZP. Micrografía MEB de la probeta con estructura L2, pulida y atacada térmicamente a 1400 °C.

En la figura 4.31.b se muestra la estructura laminada L2, que consiste en 5 capas; 3 de A-5YTZP^I y 2 de A-40YTZP^I, con los espesores de $\approx 430^{\pm 20}$ y $\approx 850^{\pm 20}$ μm , respectivamente. Como en el caso anterior, los espesores de las capas obtenidas son muy parecidos a los valores del diseño que se muestran en la figura 2.1., y dan un error de ≈ 5 y ≈ 7 % para las cintas de A-5YTZP^I y A-40YTZP^I, respectivamente.

En la figura 4.33. se puede observar en detalle la zona característica de interfaz entre las capas A-5YTZP^I y A-40YTZP^I en las estructuras laminadas obtenidas. Se puede apreciar que la zona de interfaz está muy bien definida y que no hay presencia de los defectos tipo deslaminación.

4.5. Consideraciones finales

Se ha puesto a punto un nuevo método de procesamiento para la fabricación de materiales cerámicos a partir de cintas obtenidas por colaje en cinta de suspensiones en medio acuoso.

A partir de los resultados del comportamiento reológico y aspecto final de las cintas secas, se seleccionaron las cuatro suspensiones para el colaje en cinta recogidas en la tabla 4.8. Todas las suspensiones tienen un contenido en aglomerante relativamente bajo (5 % en peso de sólidos) y un contenido de defloculante óptimo para su composición. Estas suspensiones han permitido la obtención de cintas densas y manejables para su posterior manipulación.

Se ha demostrado la posibilidad de fabricar materiales cerámicos, monolíticos y laminados, libres de defectos por apilamiento de las cintas desarrolladas, mediante prensado a temperatura ambiente y posterior sinterización. El agente adhesivo fue elaborado a partir de la dilución del mismo polímero utilizado como aglomerante en las cintas cerámicas.

Se han utilizado observaciones macro y microestructurales para la detección de los distintos defectos que se desarrollan durante el procesamiento: formación de grietas durante el prensado y distintos niveles y morfologías de poros durante la sinterización. Estas observaciones han permitido establecer la adecuación del análisis de las respuestas en el prensado de las piezas, reflejadas en las curvas tensión-deformación ingenieriles, para establecer las condiciones del proceso que eviten la formación de defectos macroestructurales y microestructurales en las piezas. La formación de grietas durante el prensado se refleja en estas curvas por la falta de incremento de la tensión para deformaciones crecientes. La mayor

eficacia de la presión y el contenido óptimo de aglomerante en el agente adhesivo en la eliminación de la porosidad en la zona de la interfaz entre las cintas se reflejan en niveles de tensión más altos para los mismos niveles de deformación.

Se ha desarrollado el nuevo método de procesamiento mostrado en la figura 4.26. Las condiciones óptimas para la fabricación de materiales cerámicos laminados libres de defectos son el apilamiento de cintas con forma de disco y húmedas, utilizando como agente adhesivo una baja concentración del aglomerante (dilución acuosa del 5% en peso) y prensando a 18 MPa a temperatura ambiente.

De acuerdo con los resultados de ensayos de termogravimetría y difracción de rayos X se diseñó el ciclo de tratamiento térmico adecuado (figura 4.11.) para la extracción de orgánicos y sinterización de las piezas laminadas obtenidas a partir de las cintas cerámicas.

La formación de grietas transversales en las capas de las estructuras laminadas durante la sinterización puede tener su origen, no sólo en las grandes tensiones desarrolladas durante el segmento de enfriamiento, sino, también, a la sinterización diferencial de las capas. El estudio de los defectos transversales observados en los materiales L1 y L2 ha demostrado que, para el desarrollo de materiales laminados libres de defectos debidos a la sinterización diferencial de las cintas, es preciso utilizar cintas con niveles de densidad en verde similares. Las estructuras laminadas obtenidas utilizando estas cintas muestran una buena unión entre las capas de distintas composiciones y microestructuras libres de defectos de procesamiento.

En base a los resultados obtenidos, se han fabricado los materiales laminados L1 y L2 (figura 2.1.) sin defectos a partir de las cintas con composiciones A-5YTZP^I y A-40YTZP^I (tabla 4.8.). Las pequeñas diferencias entre la densidad en verde de los materiales de la misma composición en óxidos (A-5YTZP y A-5YTZP^I; A-40YTZP y A-40YTZP^I) se eliminan durante la sinterización, dando lugar a materiales con iguales características microestructurales (densidad y tamaño de grano) y, por lo tanto, comportamientos mecánicos. Por lo tanto, las composiciones seleccionadas A-5YTZP^I y A-40YTZP^I se denominarán A-5YTZP y A-40YTZP en lo que sigue.

Capítulo 5

Evaluación del nuevo método de procesamiento y propiedades de los materiales monolíticos desarrollados

5. EVALUACIÓN DEL NUEVO MÉTODO DE PROCESAMIENTO Y PROPIEDADES DE LOS MATERIALES MONOLÍTICOS DESARROLLADOS

El comportamiento de un material cerámico está fuertemente determinado por las etapas del procesamiento previas al tratamiento térmico. Por lo tanto, las piezas monolíticas se sometieron a un extensivo análisis microestructural y mecánico para determinar la presencia de defectos relacionados con la técnica de procesamiento empleada.

En este capítulo se analizan las propiedades de los materiales monolíticos de composiciones A-5YTZP y A-40YTZP fabricados. Por una parte, este análisis permitió verificar la adecuación del nuevo método de procesamiento propuesto, para lo cual se compararon las propiedades con las de materiales de igual composición preparados por colaje en molde de escayola. Por otra parte, las propiedades de los materiales han constituido la base para el diseño de los materiales laminados desarrollados.

5.1. Evaluación del nuevo método de procesamiento

En este apartado se analizan los posibles defectos microestructurales y texturales y anisotropías asociados al nuevo método de procesamiento desarrollado así como la fortaleza de las interfaces entre las capas de los materiales. Con objeto de asegurar esta asociación se han caracterizado materiales monolíticos, fabricados a partir de las cintas con igual composición, y se han comparado estos materiales con otros de referencia, de la misma composición pero obtenidos por el método de colaje en molde de escayola.

Un defecto relacionado con el método de procesamiento utilizado puede ser una porosidad elevada en la zona de interfaz como consecuencia de la mala calidad de unión entre las cintas tal y como ha sido observado en este trabajo (apartado 4.3.) y señalado por otros autores [173, 178]. Otro defecto que puede aparecer asociado al prensado de cintas, es la formación de gradientes de densidad en la pieza final [179, 180], debido a la deformación de las cintas durante el prensado o a la formación de porosidad superficial en las cintas durante su fabricación [132, 133, 178, 180]. Con objeto de analizar la presencia de este tipo de defectos en los materiales se han utilizado ensayos de fractura de bola sobre 3 bolas.

Por otra parte, varios trabajos en el campo de los materiales laminados muestran que, para muestras monolíticas fabricadas a partir de cintas individuales, existe un mejor comportamiento mecánico en la dirección perpendicular a las capas constituyentes, comparándolas con muestras obtenidas usando otros métodos de procesamiento convencionales [15, 41, 42, 78] (apartado 1.4.2.). Varios autores [15, 41, 42] propusieron como responsable de los altos valores de tensión de fractura la ausencia de grandes defectos de procesamiento, el alto grado de empaquetamiento y a la alta homogeneidad de los monolíticos laminados. Asimismo, la presencia de tensiones residuales causadas por la contracción anisotrópica de las cintas constituyentes [133] y por la compresión a temperaturas elevadas han sido también consideradas como responsables del incremento de la tenacidad y tensión de rotura [15, 41, 42].

Para investigar la posible presencia de tensiones residuales, introducidas por el método de procesamiento, se utilizaron los ensayos de difracción de

neutrones. Esta técnica, no destructiva, se utiliza para medir deformaciones unitarias y tensiones residuales en el interior de un material [155, 181, 182].

Por ultimo, se han realizado ensayos de indentación Vickers para investigar tanto la fortaleza de la interfaz como cualquier tipo de anisotropía en el comportamiento mecánico local de los materiales ligada a variaciones locales de densidad y/o tensiones residuales.

5.1.1. Ensayos bola sobre tres bolas

Dado que la fractura de los materiales cerámicos tiene su origen en los defectos presentes en su microestructura, estos defectos se manifiestan de manera preferente en las superficies de fractura. Por otra parte, los ensayos de fractura de bola sobre tres bolas (B3B) son muy adecuados para la caracterización de piezas en forma de disco [183, 184]. Por lo tanto se seleccionaron estos ensayos para el análisis de los materiales fabricados en este trabajo (apartado 3.4.5.3.).

Dependiendo de la presión aplicada durante el procesamiento de las muestras monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP, se observaron distintos tipos de morfologías de la fractura a nivel macroscópico. Así, para presiones bajas (≤ 5 MPa), la fractura fue de tipo escalonado (figura 5.1.), típica de probetas en las que tiene lugar deslaminación debida a los macro-defectos presentes en las interfaces (figuras 4.24. y 4.27.).

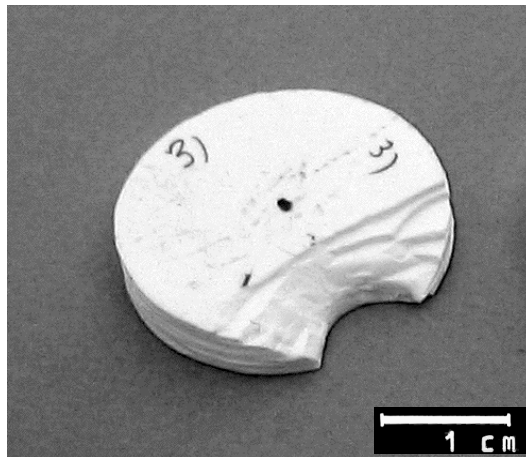


Figura 5.1. *Fractura característica de probetas con deslaminaciones. Probeta A-40YTZP fabricada con 3 MPa de presión. Fractura desde una bola de soporte.*

En las probetas fabricadas utilizando presiones superiores a 5 MPa se encontraron las distintas formas de fractura que se describen a continuación.

En algunas piezas el origen de la fractura se localizó en la zona de contacto entre la probeta y una de las bolas de soporte localizadas en la superficie de la probeta en compresión (figura 5.1. y 5.2.a). Las fracturas, que empiezan desde las zonas de las probetas debajo de las bolas de soporte demuestran que la concentración de tensiones es más alta en estos puntos. Hay varios factores que pueden contribuir a este tipo de fractura. Por una parte, el fallo por contacto originado desde una bola de soporte es mas probable que tenga lugar en piezas de espesor grueso ensayadas con unas bolas “pequeñas” [183] y si una o todas las bolas de soporte están posicionadas demasiado cerca del borde de la probeta. Esto puede originar tensiones de contacto Hertziano que, en combinación con la distribución total de las tensiones biaxiales, conducen a concentraciones de tensiones cerca de las bolas de soporte, que alcanzan una magnitud similar a la tensión máxima biaxial en el centro de la pieza [183].

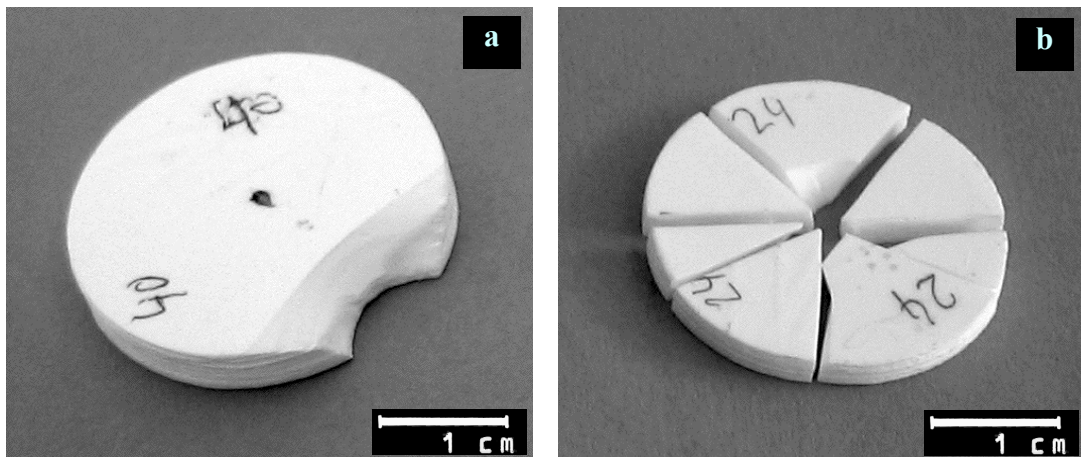


Figura 5.2. *Fracturas característica de probetas con superficies de fractura sin deslaminaciones.*

a) Probeta A-40YTZP fabricada con 15 MPa de presión. Fractura desde una bola de soporte.

b) Probeta A-5YTZP fabricada con 10 MPa de presión. Fractura válida.

En algunas probetas que fallaron por contacto Hertziano se observó también deslaminación, lo cual puede explicarse ya que el campo específico de las tensiones cercanas a las bolas de soporte, con más alta cizalla que en el centro del disco, favorece la fractura por deslaminación. Además, es más probable que se formen defectos interfaciales cerca del borde de las piezas durante el procesamiento ya que el exceso de agente adhesivo es expulsado por los bordes de los discos.

Los únicos ensayos que se podrían considerar válidos para la determinación de la tensión de fractura son aquellos en los que la fractura se originó por la parte central de la superficie de las probetas en tracción durante el ensayo, dando lugar a una fractura del tipo de la mostrada en la figura 5.2.b. Estos ensayos son los únicos para los que son válidos los valores de tensión de fractura calculados utilizando la ecuación (3.4.5) en la cual se asume que la fractura se origina en la zona de la probeta sometida a máxima tensión: la parte

central de la superficie de la probeta opuesta a la bola central de la carga (figura 3.5.).

Debido al escaso número de ensayos válidos solo ha sido posible estimar el rango de valores de la tensión de fractura determinados. Para las probetas de A-5YTZP fabricadas con las presiones menores (3-10 MPa) se obtuvieron valores entre 200 y 600 MPa, lográndose valores de hasta 900 MPa para presiones de 15 - 18 MPa. Las probetas de A-40YTZP fabricadas a presiones de hasta 15 MPa presentaron valores similares de $\sigma_f \approx 300 - 600$ MPa y únicamente las probetas prensadas a 18 MPa rompieron a $\sigma_f \approx 900$ MPa. Como término de comparación, los valores máximos de σ_f obtenidos corresponderían a tensiones de fractura en flexión de 500 - 600 MPa para materiales con un módulo de Weibull de 10 [185, 186].

Si bien de los valores de la tensión de rotura sólo fue posible derivar la conclusión cualitativa de existencia de una tendencia de aumento de la tensión de fractura con el incremento de presión de prensado de las cintas, la observación con MEB de las superficies de la fractura reveló defectos de unión característicos en diferentes piezas. Estos defectos, formados en las interfaces, fueron observados en el análisis inicial de las muestras (apartado 4.3.3.), pero al analizar las superficies de fractura fueron revelados con más frecuencia y severidad, de acuerdo con la actuación de los defectos como concentradores de tensiones.

De acuerdo con los valores inferiores de σ_f las piezas de A-5YTZP fabricadas a presiones inferiores a 15 MPa presentaron los mayores defectos en las interfaces con tamaños de hasta 200 μm , que fueron observados a lo largo de toda la superficie de la fractura (figura 5.3.a). Al aumentar la presión

hasta 15 MPa, las superficies de fractura de las probetas no mostraban ningún tipo de defectos (figura 5.4.a), de acuerdo con los valores superiores de σ_f .

En el caso de las piezas A-40YTZP se observó un acuerdo similar entre las características de los defectos y los valores de σ_f . Así en las probetas prensadas hasta 15 MPa, las superficies de fractura mostraban grandes zonas lineales, de hasta 300-400 μm , de baja densidad a lo largo de toda la superficie de fractura (figura 5.3.b). Estos defectos solo desaparecieron en las superficies

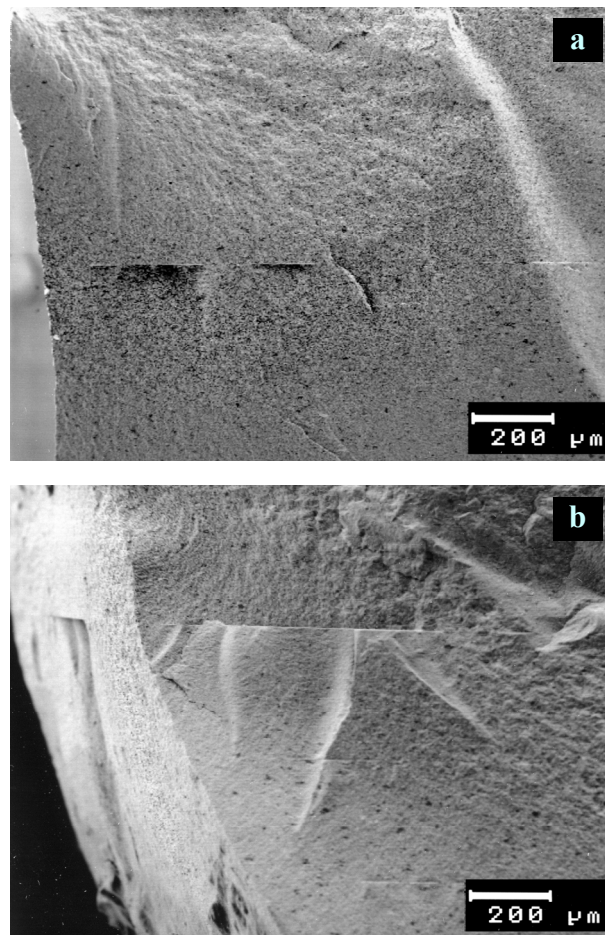


Figura 5.3. Micrográficas MEB de las superficies de fractura de las probetas prensadas a distintas presiones. Defectos lineales característicos revelados en las superficies de fractura.

- a) Probeta A-5YTZP fabricada con 5 MPa de presión.
- b) Probeta A-40YTZP fabricada con 10 MPa de presión.

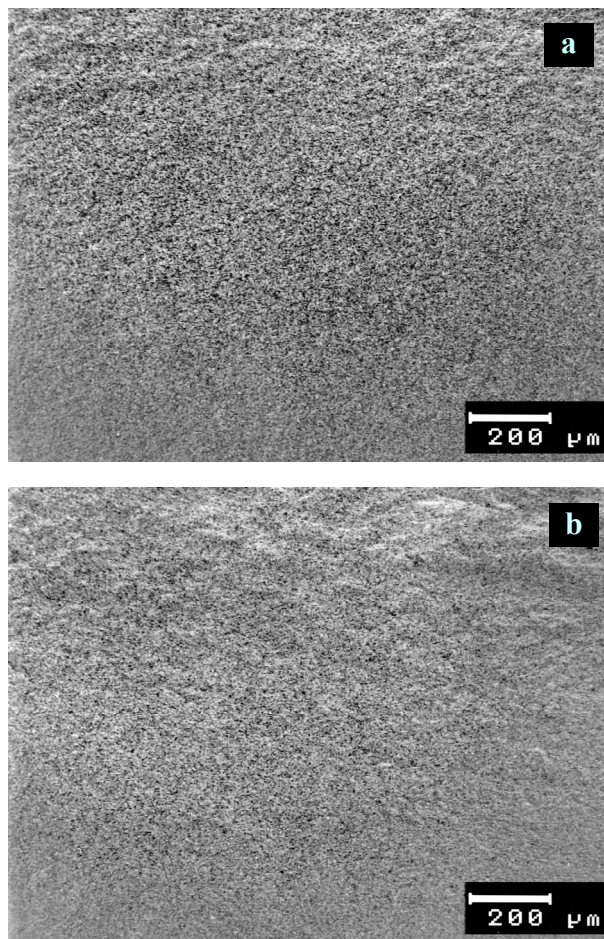


Figura 5.4. Micrografías MEB de las superficies de fractura de las probetas prensadas a distintas presiones. Superficies de fractura características sin defectos observables.

a) Probeta A-5YTZP fabricada con 15 MPa de presión.

b) Probeta A-40YTZP fabricada con 18 MPa de presión.

de fractura de las piezas fabricadas con presiones iguales o superiores a 18 MPa (figura 5.4.b).

Por tanto, a partir de 18 MPa, para ambas composiciones, no se han detectado defectos de las interfaces que influyan en el hábito de la fractura ni en las superficies generadas tras el ensayo, coincidiendo con las observaciones realizadas por MEB (figuras 4.24. y 4.27.).

Uniendo los resultados de fractura B3B a los obtenidos durante la observación inicial de las muestras (figuras 4.24. y 4.27), se destaca que la

presión óptima para la fabricación de las piezas es 18 MPa, de acuerdo con el método de procesamiento propuesto en el capítulo 4.

5.1.2. Ensayos de indentación Vickers en la zona de interfaz

Con objeto de realizar análisis mecánicos locales que permitieran evaluar la fortaleza de las interfaces y las posibles anisotropías, se seleccionaron ensayos de indentación Vickers. Seleccionando las cargas utilizadas, estos ensayos permiten analizar volúmenes de material relativamente pequeños.

El análisis de la longitud de las grietas formadas ha sido propuesto por otros autores [48, 49, 58] para evaluar la presencia de tensiones residuales y su magnitud, ya sean éstas de tracción o de compresión.

En la figura 5.5. se muestran la localización de los puntos de ensayo y micrografías características correspondientes a las indentaciones Vickers de probetas monolíticas con composiciones A-5YTZP y A-40YTZP. Las características cuantitativas correspondientes a las huellas y las grietas se recogen en la tabla 5.1. Como se puede apreciar, no se observa ninguna diferencia significativa de propagación de las grietas ni de tamaño de huella entre las zonas de interfaz y el centro de las cintas. Esta observación demuestra que no existen variaciones de densidad apreciables a través de la sección de las probetas, como sugieren varios autores [179, 180]. Las variaciones de densidad implicarían cambios apreciables en la dureza de los materiales y, por lo tanto, en el tamaño de las huellas.

Por otra parte, los tamaños de las grietas generadas en dirección perpendicular ($2c_2$) y paralela ($2c_1$) a la de prensado son similares, por lo que

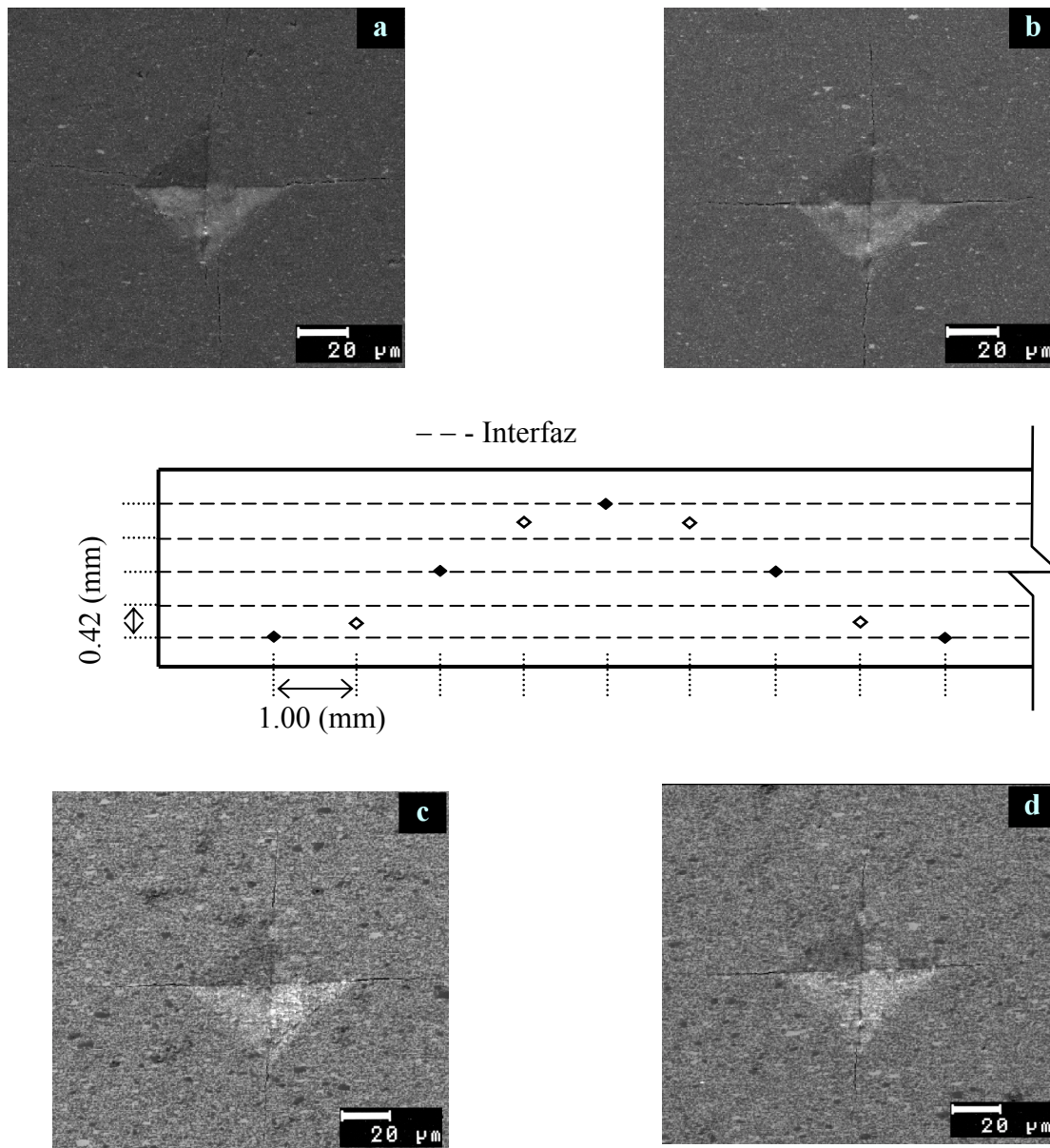


Figura 5.5. Localización de las indentaciones realizadas en la sección transversal de las probetas y huellas de indentación características.

- a) Zona de la interfaz entre las cintas de probetas A-5YTZP.
- b) Zona central de la cinta en probetas A-5YTZP.
- c) Zona de la interfaz entre las cintas de probetas A-40YTZP.
- d) Zona central de la cinta en probetas A-40YTZP.

no se aprecia ninguna anisotropía a este nivel de observación, lo cual revelaría la ausencia de tensiones residuales.

Estos resultados indican que al aplicar el nuevo método de procesamiento se consigue la formación de una buena unión entre las cintas cerámicas

utilizadas en el proceso sin que existan heterogeneidades ni anisotropías en el comportamiento mecánico local.

Denominación	Posición	Tamaño de grieta, $2c$		Tamaño de huella, $2a$	
		$2c_1$ (μm)	$2c_2$ (μm)	$2a_1$ (μm)	$2a_2$ (μm)
A-5YTZP	Interfaz	$212^{\pm 4}$	$214^{\pm 4}$	$73^{\pm 4}$	$73^{\pm 4}$
	Centro	$214^{\pm 4}$	$216^{\pm 4}$	$73^{\pm 4}$	$73^{\pm 4}$
A-40YTZP	Interfaz	$166^{\pm 4}$	$159^{\pm 4}$	$82^{\pm 4}$	$82^{\pm 4}$
	Centro	$161^{\pm 4}$	$164^{\pm 4}$	$82^{\pm 4}$	$82^{\pm 4}$

Tabla 5.1. *Parámetros geométricos de las indentaciones ($P = 50\text{N}$) en la sección transversal de las probetas monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP obtenidas mediante el nuevo método de procesamiento.*

5.1.3. Determinación del estado de tensiones residuales a los niveles macroestructural y microestructural

La ausencia de anisotropía en el comportamiento de las probetas a nivel de indentaciones es un indicativo de la ausencia de tensiones residuales. Sin embargo, las huellas y grietas de indentación son sólo imagen de modificaciones microestructurales en una semiesfera de diámetro del orden de las grietas observadas en superficie (tabla 5.1.) debajo de esta. Dado que, como se analiza en el apartado 6.1.2., las tensiones residuales disminuyen al acercarse a la superficie, se utilizó una técnica que permitiera analizar el interior de las probetas.

Como se explicó anteriormente (apartado 3.4.4.), la difracción de neutrones fue seleccionada por su capacidad para la determinación de tensiones en el interior del material sin tener en cuenta los efectos de borde de la probeta analizada [181]. Al igual que en el caso de los ensayos de

indentación se compararon materiales fabricados utilizando el método de procesamiento desarrollado con otros preparados por colaje en molde de escayola.

Los perfiles de deformación residual de las probetas A-5YTZP y A-40YTZP se muestran en las figuras 5.6. y 5.7., tanto para probetas procesadas convencionalmente por colaje en molde poroso (figuras 5.6.a y 5.7.a) como para el nuevo método propuesto (figuras 5.6.b y 5.7.b). Las diferencias entre las deformaciones en las direcciones normal y paralela están dentro de la variabilidad experimental ($\approx 5\%$). Asimismo, no se observan diferencias significativas entre los niveles de deformación en las probetas obtenidas por los dos tipos de procesamiento.

Las tensiones residuales pueden ser calculadas a partir de las deformaciones unitarias residuales utilizando la teoría básica de elasticidad lineal [155]. Las constantes de difracción elásticas de las fases constituyentes de los materiales, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $t\text{-ZrO}_2$, fueron calculadas mediante la media de Kröner en las reflexiones medidas [155]. Los perfiles de las tensiones residuales obtenidas en probetas A-5YTZP y A-40YTZP se recogen en la figuras 5.8. y 5.9., respectivamente.

En las probetas de composición A-5YTZP (figura 5.8.), la matriz de alúmina está sujeta a tensiones de compresión con valores cercanos a -200 MPa. Por otro lado las partículas YTZP están siempre a tracción, con un valor medio aproximado de 2200 MPa, independientemente de la orientación (normal o paralelo) y del proceso de fabricación (colaje en molde de escayola o nuevo método de procesamiento).

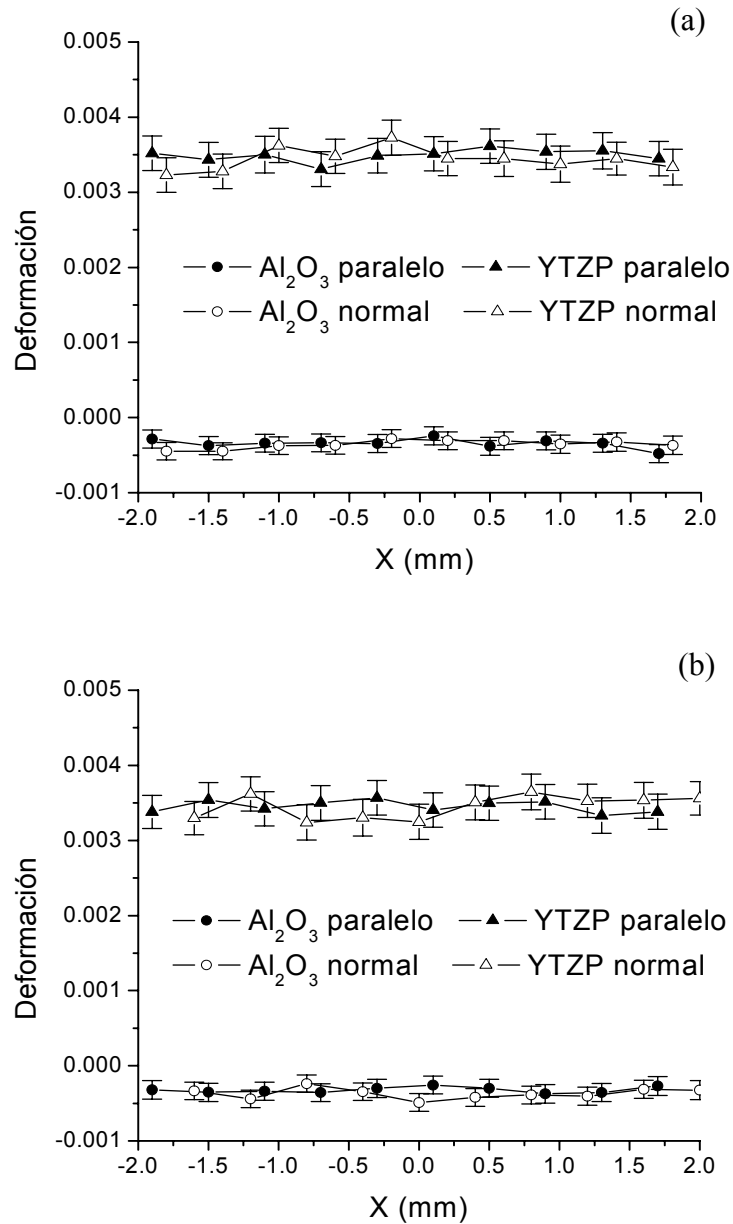


Figura 5.6. Perfil de las deformaciones en las probetas de A-5YTZP investigadas en función de la posición en la probeta ($X = 0$, es el centro).

a) Probetas fabricadas mediante colaje en molde de escayola.

b) Probetas fabricadas por el nuevo método de procesamiento.

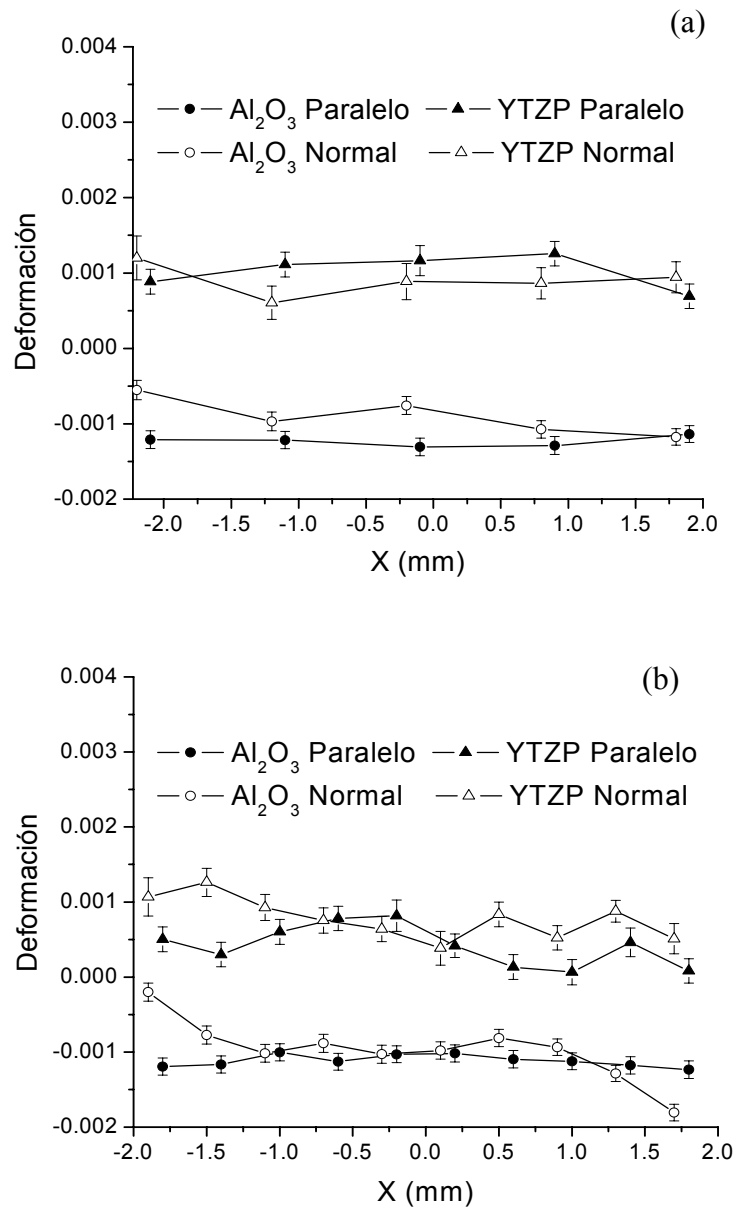


Figura 5.7. Perfil de las deformaciones unitarias en las probetas de A-40YTZP investigadas en función de la posición en la probeta ($X = 0$, es el centro).

a) Probetas fabricadas mediante colaje en molde de escayola.

b) Probetas fabricadas por el nuevo método de procesamiento.

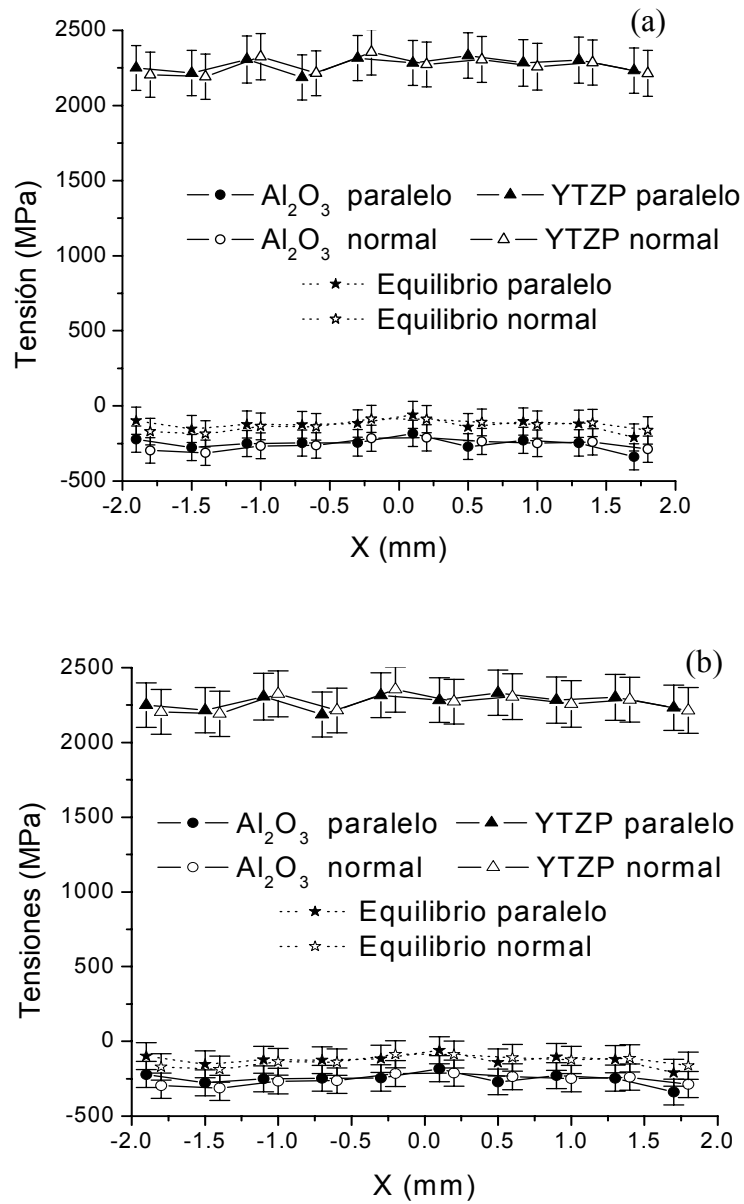


Figura 5.8. Perfil de las tensiones residuales en las probetas de A-5YTZP investigadas en función de la posición en la probeta ($X = 0$, es el centro).

a) Probetas fabricadas mediante colaje en molde de escayola.

b) Probetas fabricadas por el nuevo método de procesamiento.

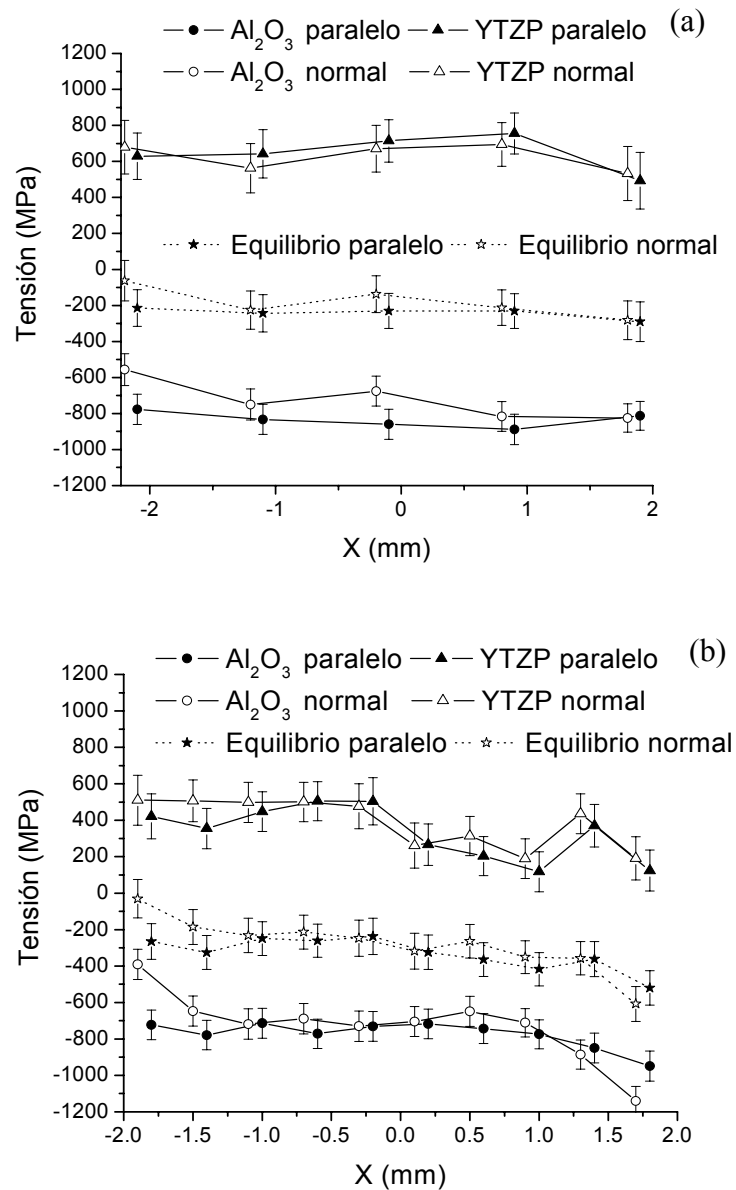


Figura 5.9. Perfil de las tensiones residuales en las probetas de A-40YTZP investigadas en función de la posición en la probeta ($X = 0$, es el centro).

a) Probetas fabricadas mediante colaje en molde de escayola.

b) Probetas fabricadas por el nuevo método de procesamiento.

Para las probetas de composición A-40YTZP (figura 5.9.), el signo de las tensiones desarrolladas en cada una de las fases es el mismo que para la composición A-5YTZP, sin embargo, los valores absolutos son muy diferentes. La alúmina ($\sigma_R \approx -600$ MPa) esta sometida a compresión, pero con un valor absoluto mayor que en el caso de las probetas con composición A-5YTZP. La YTZP ($\sigma_R \approx 700$ MPa) está sometida a tracción, con un valor absoluto inferior que en el caso A-5YTZP. De nuevo, las diferencias entre los resultados correspondientes a los dos procesamientos están dentro de la variabilidad experimental.

Las tensiones residuales obtenidas verifican las condiciones de equilibrio:

$$V_A \sigma_A + V_{YTZP} \sigma_{YTZP} = 0 \quad (5.1.1)$$

donde V_A y V_{YTZP} son la fracción en volumen de alúmina e YTZP, respectivamente, y σ_A y σ_{YTZP} las correspondientes tensiones. Como se recoge en las figuras 5.8. y 5.9., esto se cumple dentro de los márgenes de variabilidad experimental. Este hecho demuestra la ausencia de macro-tensiones residuales en las probetas preparadas utilizando ambas rutas de procesamiento.

El nivel y el signo de las tensiones residuales determinadas en el presente estudio están de acuerdo con los resultados recogidos en la literatura para diferentes compuestos de alúmina / YTZP investigados por la técnica de la difracción de neutrones [181, 182, 187]. Por ejemplo en los trabajos de Wang y col. [181, 182] en un compuesto de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / 10 %vol. t-ZrO₂ (12 %mol. CeO₂) determinaron unas tensiones de compresión -100 ± 40 MPa en la matriz de alúmina y de tracción 900 ± 20 MPa en circonita tetragonal. Los mismos autores señalan que los resultados de tensiones residuales obtenidos para estos

materiales mediante métodos tradicionales (técnicas de difracción de rayos X y piezo-espectroscopía de fluorescencia) muestran los valores inferiores por el efecto de superficie libre.

Sin embargo en los trabajos previos sólo se mostraron valores medios de tensiones determinados a través del espesor de la probeta. Este es el primer estudio en el que se mide un perfil completo en interior de las probetas.

Ambas rutas de procesamiento producen estados de tensiones residuales similares (figuras 5.8. y 5.9.), lo cual demuestra que, los niveles de presión utilizados en la ruta de procesamiento propuesta (15 - 18 MPa) y el apilamiento de las cintas en verde no conducen a macro tensiones residuales desarrolladas tras la sinterización. Las tensiones microestructurales, inducidas en ambas fases, son solamente consecuencia de las diferencias de expansión térmica entre ellos [181, 187].

La ausencia de tensiones residuales puede explicarse porque las posibles tensiones originadas durante el procesamiento en verde propuesto se acomodarán durante la sinterización, mediante los mecanismos de transporte de masa que actúan en el material a alta temperatura. Sólo los defectos microestructurales generados por las altas presiones permanecerán en el material después de la sinterización debido al efecto memoria del procesamiento cerámico.

5.2. Propiedades de los materiales monolíticos A-5YTZP y A-40YTZP obtenidos

Como se ha señalado en los objetivos del presente trabajo (apartado 2.1.), la determinación del comportamiento mecánico de los materiales monolíticos

de composición igual a la de las capas que se combinan en un material laminado, y obtenidos utilizando el mismo método de procesamiento, es fundamental para el diseño de los laminados y la interpretación de los resultados. Por una parte, las tensiones residuales formadas en las estructuras laminadas vienen determinadas por las diferencias en la expansión térmica y en las propiedades elásticas de las capas constituyentes [15]. Por otra, el comportamiento mecánico vendrá determinado por el comportamiento de las capas y la intersección de estas en la estructura laminada.

Por lo tanto, se ha realizado una caracterización básica de los materiales monolíticos obtenidos: densidad, tamaño de grano, módulo de elasticidad, coeficiente de expansión térmica, dureza, tensión de fractura, tenacidad de fractura y posible comportamiento curva R. Esta caracterización tiene dos objetivos principales. Por un lado, evaluar las tensiones residuales en las estructuras laminadas y, por otro, obtener datos de propiedades que puedan ser comparadas con los de los laminados. Algunas características de los materiales obtenidos mediante el nuevo método de procesamiento se comparan con las de materiales obtenidos por colaje en molde de escayola, con objeto de analizar si el método de procesamiento propuesto afecta a las características microestructurales y con ello al comportamiento elástico y mecánico global de los materiales.

5.2.1. Densidad y tamaño de grano

En la tabla 5.2. se muestran los valores de densidad absoluta y relativa (apartado 3.4.1.) de las piezas sinterizadas tanto de los materiales monolíticos

obtenidos por el colaje en molde de escayola, como usando el nuevo método de procesamiento. En todos los casos las densidades son iguales o superiores al 98.9 % de la densidad teórica, lo que indica que el tratamiento térmico seleccionado (1550 °C – 2 h, apartado 4.2.) es adecuado. A partir de los resultados de densidad no se puede apreciar diferencias entre los procesos utilizados para fabricar las piezas monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP.

Denominación	Método de procesamiento	Densidad sinterizada		Tamaño medio de grano d_{50} (μm)	
		ρ (g/cm ³)	(% TD)		
A-5YTZP	MC	4.05 ± 0.01	98.9 ± 0.2	d_A	d_{YTZP}
	NM	4.05 ± 0.01	98.9 ± 0.2	2.4 ± 0.4	0.6 ± 0.3
A-40YTZP	MC	4.79 ± 0.01	99.0 ± 0.2	d_A	d_{YTZP}
	NM	4.78 ± 0.01	98.9 ± 0.2	1.8 ± 0.3	0.9 ± 0.4

Tabla 5.2. *Características microestructurales de los materiales obtenidos: (NM - mediante nuevo método de procesamiento, (MC) - mediante colaje en molde de escayola. Para el tamaño medio de grano (d_{50}) se muestran los resultados con los valores de desviación estándar de: (d_A) - granos de alúmina, (d_{YTZP}) – granos de YTZP.*

En la tabla 5.2. se muestran los valores del tamaño medio de grano (apartado 3.4.3.4.) determinado para los materiales obtenidos usando el nuevo método de procesamiento. Se puede apreciar que la incorporación de YTZP en la matriz de alúmina (5 % en volumen, composición A-5YTZP) actúa como inhibidor del crecimiento de grano, lo que fue indicado por Lange y col. [95]. Por lo tanto, en los compuestos obtenidos, no fue observado el crecimiento exagerado de los granos de alúmina característico en materiales fabricados a partir de polvos submicrónicos y sinterizados a temperaturas superiores a 1500 °C.

5.2.2. Propiedades elásticas

Durante los ensayos de determinación de las propiedades elásticas (apartado 3.4.5.2.), los valores de las frecuencias de resonancia determinados presentaron muy baja variabilidad en todos casos, lo cual demuestra ausencia de heterogeneidades y porosidad apreciable en las piezas obtenidas.

En la tabla 5.3. se recogen los valores del módulo de elasticidad, módulo de cizalla y coeficiente de Poisson. Se puede apreciar que, independientemente del método de procesamiento empleado, los resultados obtenidos son similares, de acuerdo con la igualdad composicional y de densidad de los materiales obtenidos por los dos métodos.

Denominación	Método de procesamiento	Módulo Elástico (GPa)	Módulo de Cizalla (GPa)	Coeficiente de Poisson
A-5YTZP	NM	385 \pm^1	155 \pm^1	0.25
	MC	387 \pm^4	156 \pm^2	0.25
A-40YTZP	NM	317 \pm^4	121 \pm^2	0.28
	MC	313 \pm^4	121 \pm^2	0.28

Tabla 5.3. *Propiedades elásticas de las piezas A-5YTZP y A-40YTZP donde los resultados correspondientes a piezas obtenidas: (NM) - mediante nuevo método de procesamiento, (MC) - mediante colaje en molde de escayola.*

Los valores de E están de acuerdo con los esperados para materiales compuestos calculados utilizando el límite superior de Voight (tabla 1.4.). Se puede observar que con el incremento de YTZP en la matriz de alúmina el valor de E disminuye ($E_{A-5YTZP}=385 \pm^1$ GPa, $E_{A-40YTZP}=317 \pm^4$ GPa). El mismo efecto fue observado por Tuan y col. [96] para los materiales alúmina / YTZP.

5.2.3. Coeficiente de expansión térmica

El principal factor de aparición de tensiones residuales y activación del mecanismo de refuerzo en las piezas laminadas (apartado 2.1.) es la contracción diferencial de las capas durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Los ensayos (apartado 3.3.2.) se realizaron partiendo de las probetas en verde con composiciones monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP y aplicando el mismo ciclo térmico que durante la sinterización de las piezas (apartado 4.2.).

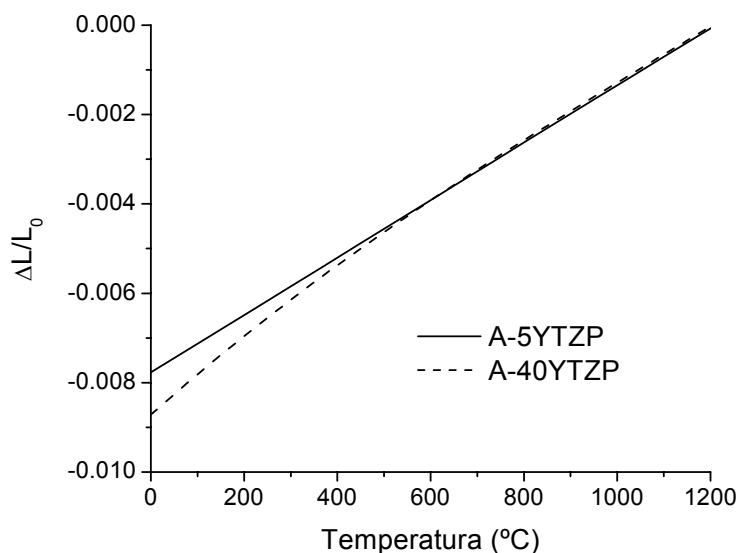


Figura 5.10. Curvas características de contracción de las probetas con composiciones A-5YTZP y A-40YTZP. Intervalo de enfriamiento desde 1200 °C de ensayos dilatométricos con probetas en verde aplicando el mismo tratamiento térmico que se utiliza durante sinterización.

Como ya se determinó en apartado 4.4.2., en ninguno de los materiales A-5YTZP y A-40YTZP se produce la transformación, total o parcial, de la circona durante el enfriamiento de la temperatura de sinterización. Por lo tanto a partir de las deformaciones que experimentan los materiales durante el enfriamiento se puede calcular el coeficiente de expansión térmica medio (α_{Tf-T_0}) entre las

temperaturas seleccionadas. En la figura 5.10. se muestran las curvas características de contracción durante enfriamiento de los materiales A-5YTZP y A-40YTZP en el rango de temperaturas 1200 °C y 25 °C.

Los resultados de los coeficientes de expansión térmica medio (α_{Tf-To}) obtenidos, $8.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para A-5YTZP y $9.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ A-40YTZP, están de acuerdo con los datos calculados (tabla 1.4.) para las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP.

5.2.4. Dureza

Los valores de dureza Vickers (H_v) fueron determinados a partir de los ensayos de indentación instrumentada (apartado 3.4.5.5.), dando unos valores de 17.1 ± 0.2 GPa y 15.5 ± 0.2 GPa para las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP respectivamente.

Los valores obtenidos muestran un descenso de la dureza comparando con la dureza Vickers para alúmina (tabla 1.3.) con el incremento de cantidad de YTZP como segunda fase con valores inferiores de la dureza Vickers (tabla 1.1.). Esta tendencia fue descrita por Cai y col. [48], que para material de 70 %vol. t-ZrO₂ / 30 %vol. alúmina obtuvieron un valor de la dureza Vickers de 12.0 ± 0.6 GPa.

5.2.5. Tensión de fractura en flexión

En la figura 5.11. se observan las curvas características tensión - deformación ingenieriles obtenidas a partir de los ensayos de flexión. Los valores de tensión de fractura (σ_f) están recogidos en la tabla 5.4. No se puede destacar ninguna diferencia significativa debido al método de procesamiento, ni en los valores de σ_f (tabla 5.4.) ni en el aspecto de las curvas tensión - deformación (figura 5.11.). Las dos composiciones presentan un comportamiento lineal hasta la fractura catastrófica, con el pendiente menor para la composición A-40YTZP de acuerdo con su menor módulo de elasticidad (tabla 5.3.). Se observa que las probetas de composición A-40YTZP muestran unos valores de σ_f significativamente mayores que los obtenidos para las probetas con composición A-5YTZP.

Denominación	Método de procesamiento	σ_f (MPa)
A-5YTZP	NM	430 ± 29
	MC	442 ± 35
A-40YTZP	NM	569 ± 39
	MC	550 ± 50

Tabla 5.4. Valores de tensión de fractura (σ_f) de las probetas A-5YTZP y A-40YTZP donde los resultados correspondientes a piezas obtenidas: (NM) - mediante nuevo método de procesamiento, (MC) - mediante colaje en molde de escayola.

El incremento de valores de σ_f , en comparación con los valores de alúmina sola (apartado 1.3.1., tabla 1.3.), obtenido para las probetas con composiciones A-5YTZP y A-40YTZP, está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores para los materiales con composiciones parecidas (apartado 1.3.3.) [58, 96]. Tuan y col. [96] observaron un incremento de los valores de σ_f (323 ± 30 MPa, flexión en cuatro puntos) para materiales de

alúmina con 5 %vol. YTZP (misma composición que A-5YTZP) en comparación con alúmina sola (269 ± 18 MPa, flexión en cuatro puntos). Moya y col. [58] reportaron misma tendencia del incremento de σ_f (750 ± 50 MPa, flexión en cuatro puntos) para materiales para la proporción de alúmina / 15 %vol. YTZP.

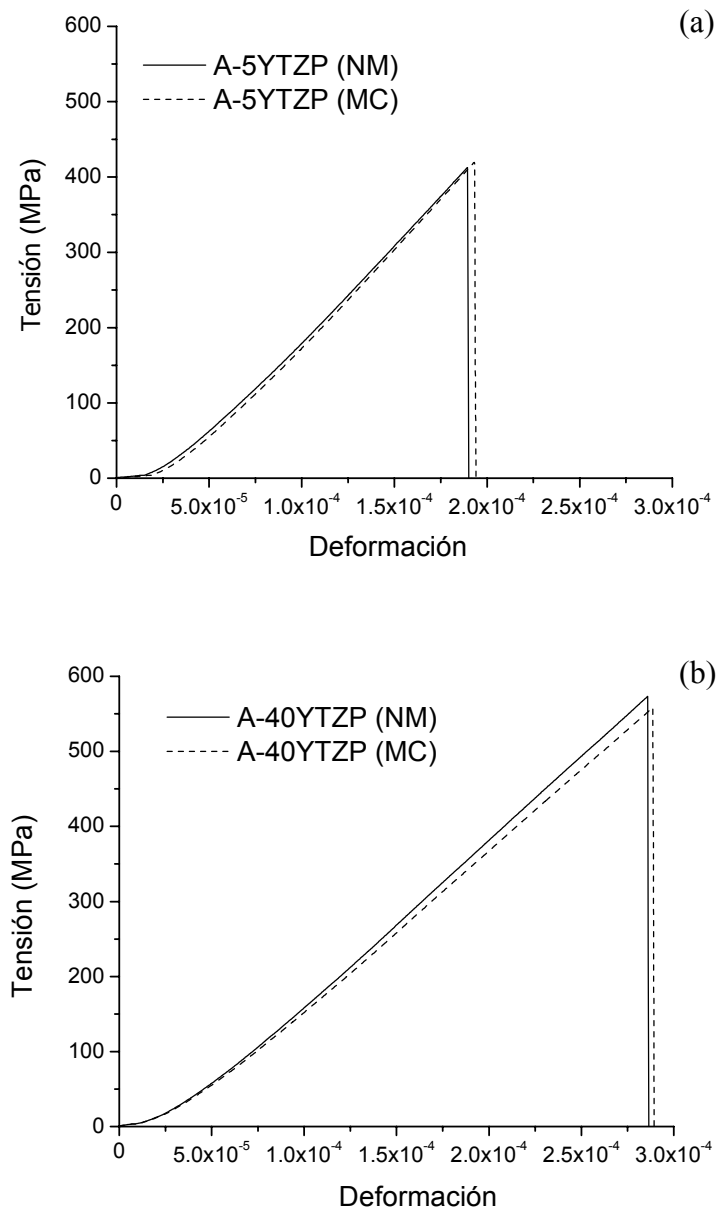


Figura 5.11. Curvas características tensión - deformación ingenieriles de los ensayos de tensión de fractura sobre materiales monolíticos obtenidos: (NM - mediante nuevo método de procesamiento, (MC) - mediante colaje en molde de escayola.

- a) Probetas A-5YTZP.
- b) Probetas A-40YTZP.

5.2.6. Análisis fractográfico

Los parámetros geométricos (huellas ($2a$) y grietas c_0 ($2c$), figura 1.5.1.a) de las indentaciones Vickers producidas con varias cargas (10 - 300 N) en la superficie de las probetas (figura 3.7.) con estructuras monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP se recogen en la tabla 5.5. Excepto para el caso de las cargas de 10 N, todas las geometrías de indentaciones cumplieron con el requisito de $2a < c$ para ser consideradas las grietas como totalmente desarrolladas [143].

En figura 5.12., se muestran las micrografías de la zona de indentación de las superficies de fractura de las probetas con composición A-5YTZP. Para todas las indentaciones se diferencian zonas de simetría semicircular con fractura muy tortuosa, que corresponde a las zonas de deformación plástica debajo de la punta de indentador. En todo el rango de las cargas de indentación consideradas (50 – 300 N) fue posible distinguir las grietas semicirculares iniciales, diferenciadas del resto de superficie de fractura por presentar un tipo de fractura más plana. Todas las grietas presentan una geometría semicircular. Asimismo, en todos los casos los tamaños c_0 observados en las superficies de fractura coincidieron con los valores (tabla 5.5.) obtenidos por medida de la grietas en superficie de las probetas (apartado 3.2.3.2.).

A bajos valores de las cargas de indentación ($P = 50 - 100$ N) no se observa la formación de las grietas laterales (figuras 5.12.a-b), mientras para los altos valores de las cargas de indentación ($P = 300$ N) se observa la presencia de las grietas laterales de longitud comparable a las radiales. En el rango de cargas estudiado, las grietas laterales se propagan de manera paralela a la superficie de las probetas no dando lugar a desconchado.

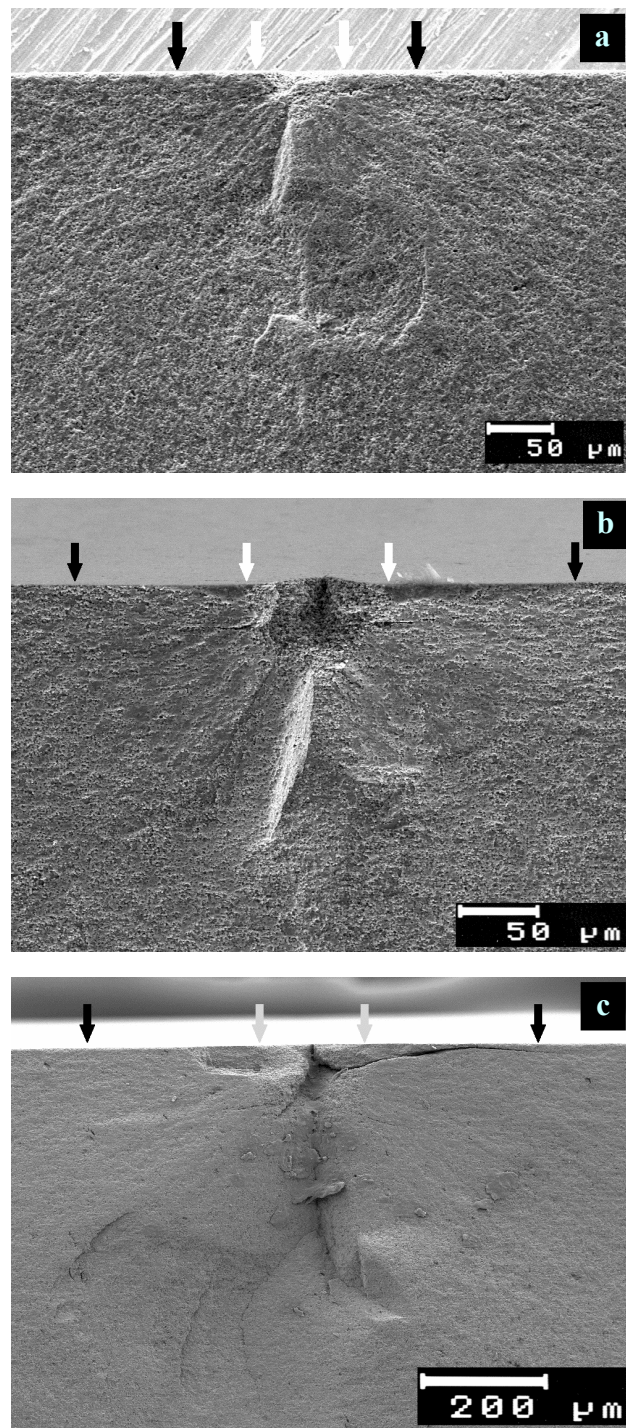


Figura 5.12. Micrografías características de la zona de indentación en superficie de fractura de las probetas A-5YTZP. Se marcan los tamaños de huellas (2a) y grietas (2c₀) medidos en superficie antes de fractura con flechas blancas y negras respectivamente:

- a) Carga de indentación 50N ($2c_0 = 218 \pm 4 \mu\text{m}$).
- b) Carga de indentación 100N ($2c_0 = 362 \pm 4 \mu\text{m}$).
- c) Carga de indentación 300N ($2c_0 = 745 \pm 4 \mu\text{m}$).

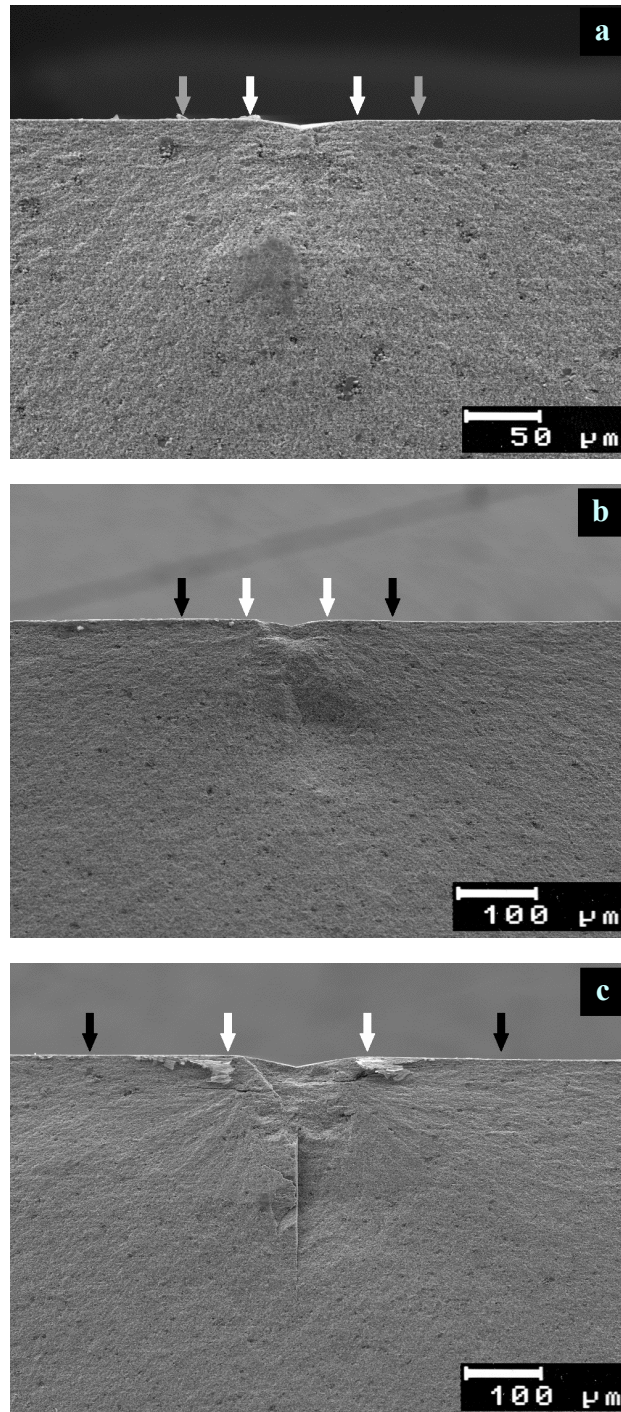


Figura 5.13. Micrografías características de la zona de indentación en superficie de fractura de las probetas A-40YTZP. Se marcan los tamaños de huellas (2a) y grietas (2c) medidas en superficie antes de fractura con flechas blancas y negras respectivamente:

- a) Carga de indentación 50N ($2c_0 = 179^{\pm 4} \mu\text{m}$).
- b) Carga de indentación 100N ($2c_0 = 299^{\pm 4} \mu\text{m}$).
- c) Carga de indentación 300N ($2c_0 = 592^{\pm 4} \mu\text{m}$).

Denominación	Carga (N)	Tamaño de huella	Tamaño de grieta
		2a (μm)	2c (μm)
A-5YTZP	10	34 ± 4	70 ± 4
	50	73 ± 4	218 ± 4
	100	103 ± 4	362 ± 4
	200	146 ± 4	572 ± 4
	300	183 ± 4	745 ± 4
A-40YTZP	10	37 ± 4	63 ± 4
	50	77 ± 4	179 ± 4
	100	110 ± 4	299 ± 4
	200	153 ± 4	453 ± 4

Tabla 5.5. Cargas de las indentaciones realizadas y parámetros geométricos correspondientes para las probetas A-5YTZP y A-40YTZP obtenidas mediante el nuevo método de procesamiento.

En figura 5.13., se muestran las micrografías de la zona de indentación de las probetas con composición A-40YTZP. Al contrario que en el caso del material A-5YTZP, es difícil de distinguir el contorno de la grieta semicircular a bajos valores de las cargas de indentación ($P = 50 - 100$ N) en las superficies de fractura. Al aumentar la carga de indentación se puede apreciar más claramente el contorno de la grieta semicircular (figura 5.13.c). Como en el caso del material A-5YTZP, las grietas presentan una geometría semicircular y los valores de los tamaños de las grietas iniciales c_0 revelados en la superficie de fractura coinciden con los valores (tabla 5.5.) obtenidos por medida de la grieta en la superficie de la probeta (apartado 3.2.3.2.).

Al contrario que en el caso de A-5YTZP, para las composiciones de A-40YTZP no se observa la formación de grietas laterales en todo el rango de las

cargas consideradas ($P = 50 - 300 \text{ N}$). Lo que puede ser explicado por unos valores de tenacidad más altos de materiales con YTZP como segunda fase, de acuerdo con los resultados de otros autores [48, 90, 96, 97, 99] (apartado 1.3.3.), y los resultados discutidos a continuación.

5.2.7. Análisis del comportamiento curva R

Con objeto de determinar los valores del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) y la posible existencia de comportamiento curva R ($K_{IC} = K_R \neq \text{constante}$) en los materiales monolíticos, se utilizaron los métodos basados en indentaciones Vickers y flexión en 4 puntos de probetas con indentaciones (apartado 1.5.2.3), utilizando las técnicas experimentales descritas en los apartados 3.4.5.4. y 3.4.5.6. Se planteó que el comportamiento curva R puede ser activado por la presencia de YTZP como segunda fase en las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP como había sido observado por otros autores [90, 96], en materiales de alúmina con varios niveles de YTZP. Como referencia se tomaron materiales monofásicos de alúmina, los cuales presentan un comportamiento totalmente frágil [9].

El primer método de análisis utilizado se basa en la determinación del tamaño de grieta (tabla 5.5.) en función de la carga de indentación y el cálculo del factor crítico de intensidad de tensiones en modo I, $K_{R(c_0)}$, para cada tamaño de grieta (c_0) (ecuación 1.5.19, apartado 1.5.2.3.). De acuerdo con Krause [145], el aumento de K para valores de c_0 crecientes revelaría un comportamiento curva R.

Los resultados obtenidos a partir de ecuación 1.5.19. están representados en la figura 5.14. La constante sin unidades δ se tomó con un valor de 0.016 [143]. A partir de los resultados obtenidos para las dos composiciones no se puede apreciar ningún tipo de tendencia en función del tamaño de grieta c_0 , ya que los resultados varían dentro de los intervalos de error.

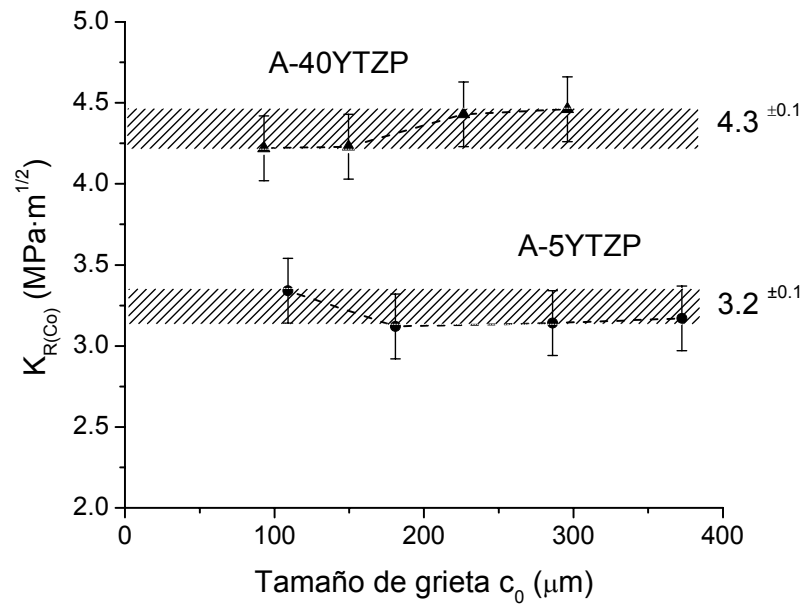


Figura 5.14. Resultados de tenacidad de fractura correspondientes a las composiciones monolíticas obtenidos a partir de los tamaños de las grietas de indentación (c_0) (ecuación 1.5.19, apartado 1.5.2.3.).

En general, los valores de tenacidad de fractura obtenidos en este trabajo mediante este método son relativamente bajos, en comparación con los presentados en literatura para composiciones similares y determinados por otros métodos tales como flexión de la probeta con entalla (SENB) [90, 96] o flexión de las probetas con indentaciones Vickers (ISB) [90, 98] (apartado 1.3.3., tabla 1.4.). Por ejemplo Tuan y col. [96] obtuvieron los valores de tenacidad de fractura de $\sim 5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para materiales de la misma composición y microestructura similar a la de A-5YTZP.

El segundo método está basado en flexión de probetas indentadas (ecuación 1.5.20, apartado 1.5.2.3.). Igual que para el primer método, los resultados de $K_{R(Cf)}$ obtenidos con varias cargas de indentador se representan frente el tamaño de grietas (c_f). Aplicando el análisis de Krause [145] (apartado 1.5.2.3.), los resultados de tensión de fractura representados frente la carga de indentador permiten determinar los coeficientes α y β que describen el comportamiento curva R [9, 145]. Utilizando los mismos coeficientes se puede determinar la relación entre c_f y c_0 (ecuación 1.5.29). Ya que, como se explico en apartado 1.5.2.3., la relación entre c_f y c_0 no es constante sino que depende del material si éste presenta comportamiento curva R [145, 146].

En la figura 5.15., se pueden observar los valores de $\log \sigma_f$ frente los $\log P$ para las estructuras monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP. Como material de

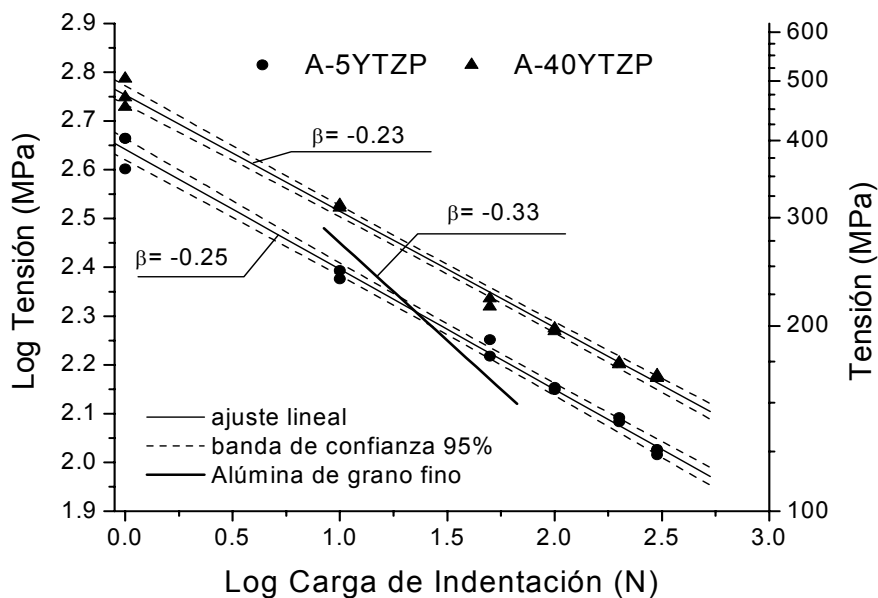


Figura 5.15. Comportamiento curva R de las composiciones monolíticas. Los resultados obtenidos a partir los valores de tensión de fractura de las probetas con indentaciones. Los resultados están representados con el ajuste lineal y las bandas de confianza con un límite de 95 %. Las escalas correspondientes a los valores de tensión de fractura también están representadas.

referencia se representan los valores correspondientes a alúmina de grano fino ($\approx 1 - 2 \mu\text{m}$) de comportamiento frágil ($\beta = -0.33$) [145]. Los valores de la pendiente, β , son $\beta = -0.25$ y $\beta = -0.23$ para materiales de A-5YTZP y A-40YTZP. Estos resultados revelan un ligero comportamiento curva R, más pronunciado para el caso de las probetas de composición A-40YTZP. Los parámetros α y β , correspondientes al comportamiento curva R (ecuación 1.5.30, apartado 1.5.2.3.) para los materiales monolíticos están recogidos en la tabla 5.6.

Utilizando los coeficientes α y β se calcularon, para cada material, las relaciones entre la longitud del tamaño crítico de la grieta (c_f) y de la grieta inicial (c_0), según la ecuación (1.5.29). Así, se determinaron las relaciones $c_f / c_0 = 2.73$ y $c_f / c_0 = 2.82$ para materiales de A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. En la figura 5.16., se muestran los valores de tenacidad de fractura ($K_{R(c_f)}$) en función del tamaño crítico de la grieta (c_f). Como comparación se muestran las curvas correspondientes a valores c_f

Parámetros de comportamiento curva R		Denominación	
		A-5YTZP	A-40YTZP
	α	2.64	2.75
	β	-0.25	-0.23
	m	0.10	0.13
	k	$6.53^{\pm 0.03}$	$12.34^{\pm 0.03}$
$K_{R(c_f)}$	Min ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	$3.6^{\pm 0.1}$	$4.7^{\pm 0.1}$
	Max ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	$4.8^{\pm 0.1}$	$5.8^{\pm 0.1}$

Tabla 5.6. Parámetros de comportamiento de curva R, determinados mediante flexión de probetas con indentaciones, correspondientes a composiciones monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP obtenidas mediante el nuevo método de procesamiento.

determinados utilizando la relación derivada entre c_0 y c_f para materiales sin comportamiento curva R (apartado 1.5.2.2), donde $c_f / c_0 = 2.52$. Según los resultados de observación de las geometrías de las grietas Vickers en materiales A-5YTZP y A-40YTZP (apartado 5.2.6.) se tomó el valor de 1.26 para el coeficiente geométrico Y (ecuación 1.5.7), correspondiente a una geometría de grietas semicircular. Los dos compuestos monolíticos, A-5YTZP y A-40YTZP, muestran un incremento significativo de la tenacidad de fractura en función del tamaño crítico de la grieta (c_f) lo que indica el comportamiento curva R. En el caso del material A-5YTZP esta tendencia es muy pronunciada hasta que los tamaños de las grietas se aproximan a un valor de $\approx 700 \mu\text{m}$ (100 N). En este punto los valores de tenacidad de fractura se estabilizan mostrando la tendencia de formación de meseta ($K_{\infty} = 4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) (apartado 1.1.3). Por el contrario, para el material de A-40YTZP los valores de tenacidad de fractura no se estabiliza y muestra la misma tendencia de crecimiento en todo el intervalo considerado, dando el máximo valor $K_{\infty} = 5.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Es de señalar que tanto K_{∞} como la extensión de grieta a lo largo de la cual el aumento de $K_{R(c_f)}$ tiene lugar son significativamente inferiores cuando se utiliza la relación $c_f / c_0 = 2.52$, especialmente en el caso de material A-40YTZP, que presenta el comportamiento curva R más pronunciado. Este hecho indica la importancia que tiene utilizar la relación entre la longitud del tamaño crítico de la grieta (c_f) y de la grieta inicial (c_0) utilizando la ecuación (1.5.28) en caso de la presencia de comportamiento curva R en el material.

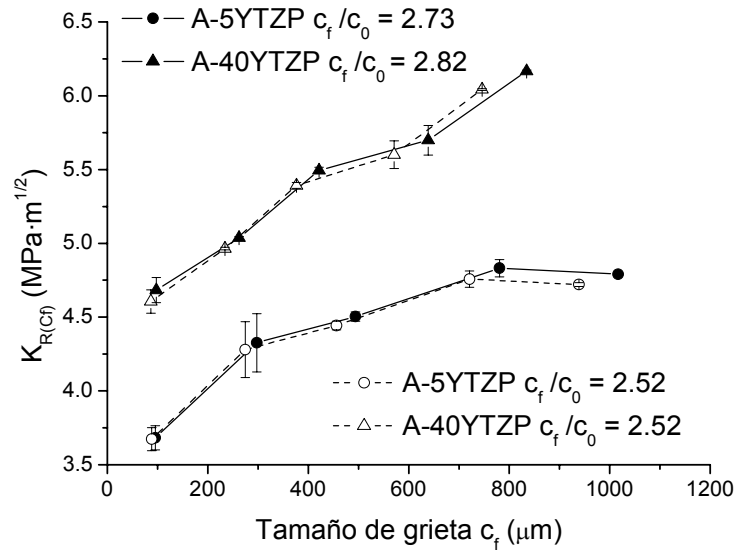


Figura 5.16. Comportamiento curva R de las composiciones monolíticas. Resultados obtenidos a partir de los valores de tensión de fractura de las probetas con indentaciones, aplicando la relación c_f / c_0 , calculada para materiales con comportamiento de curva R (ecuación 1.5.29, apartado 1.5.2.3.). Con fines comparativos se representa los resultados obtenidos a partir de la relación fija $c_f / c_0 = 2.52$.

Los resultados que representan el comportamiento curva R , se recogen en la tabla 5.6. Dicho comportamiento curva R es menos pronunciado para la composición monolítica A-5YTZP que para la composición monolítica A-40YTZP, lo que confirma el efecto de reforzamiento del material por presencia de YTZP como segunda fase [90, 96]. El origen de este comportamiento curva R podría ser la transformación martensítica de la YTZP en el campo de tensiones de la grieta, como ha sido observado por otros investigadores [7, 96, 188]. Para un material de la misma composición y microestructura similar a A-5YTZP, Tuan y col. [96] observaron la presencia de la fase transformada ($m\text{-ZrO}_2$) en superficie de fractura. Este hecho se ha considerado como prueba de transformación $t \rightarrow m$ ya que en el superficie de la probeta directamente después de sinterización no se observó la presencia de la fase $m\text{-ZrO}_2$. En

nuestro caso, en las superficies de fractura se observan algunos granos de YTZP, atravesados por la grieta con, superficie de fractura muy tortuosa (figura 5.17.). Este aspecto puede ser debido a las maclas formadas en los granos cuando se produce la transformación [7].

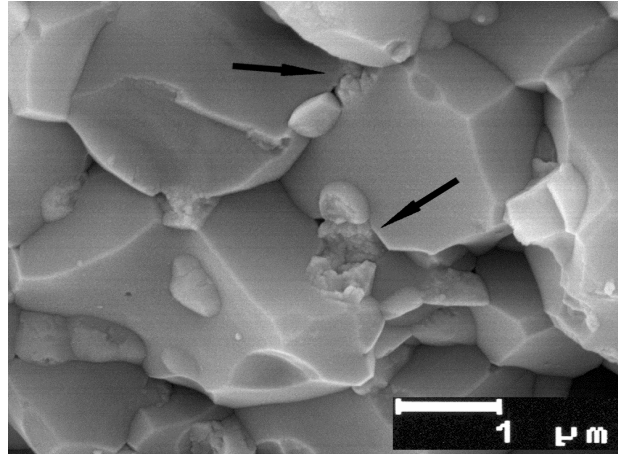


Figura 5.17. Micrografía característica de superficie de fractura de la composición monolítica A-5YTZP. Se puede observar la presencia de granos de YTZP con fractura muy tortuosa.

5.3. Consideraciones finales

Se han estudiado materiales de Al_2O_3 / YTZP monolíticos obtenidos utilizando el nuevo método de procesamiento desarrollado y el método convencional de colaje en molde de escayola. Los resultados obtenidos a partir de ensayos de fractura (B3B y flexión en 4 puntos) e indentación Vickers en la sección transversal, confirmaron la eficacia del nuevo método de procesamiento. Los ensayos difracción de neutrones determinaron la ausencia de tensiones residuales a nivel macroestructural. Con la misma técnica se determinó la magnitud de tensiones residuales a escala microestructural, causadas por diferencias entre el coeficiente de expansión térmica de las fases constituyentes de los monolíticos.

A partir de ensayos de flexión de probetas con indentaciones y observaciones fractográficas se determinó que la presencia de YTZP en los materiales mejora su comportamiento mecánico debido a la activación de mecanismos de refuerzo. Proporciones superiores de YTZP dan lugar a aumentos mayores de los valores de la tensión de fractura y la tenacidad de fractura y también a comportamiento curva R más pronunciado.

Este comportamiento curva R ocurre independientemente de la formación o no de las grietas laterales. Por lo tanto es posible inferir que este comportamiento es independiente de este tipo de grietas, paralelas a la tensión aplicada durante la fractura de flexión.

El método basado en la longitud de las grietas iniciales (c_0) frente la carga de indentación (apartado 1.5.2.2.1.) no ha proporcionado resultados significativos para la descripción del comportamiento mecánico de los materiales.

Los principales propiedades determinadas para las composiciones monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP se muestran en la tabla 5.7. Como valor de tenacidad de fractura se tomó el valor máximo obtenido por el método (tabla 5.6.) basado en los valores de tensión de fractura de las probetas indentadas, dando los valores de $4.8 \pm 0.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y $5.8 \pm 0.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/24}$ para las composiciones A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. A partir de estos resultados se puede destacar que los materiales obtenidos son válidos para el diseño de estructuras laminadas con tensiones residuales, propuesto en capítulo 2.

El nivel de las tensiones desarrolladas en los laminados con los diseños considerados, L1 y L2 (figura 2.1.) no causa la fractura de los materiales en

forma de grietas transversales durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización (apartado 1.2.2.1.1.). Las tensiones de tracción que se desarrollan en las cintas con composición A-40YTZP (235 MPa para L1 y 167 MPa para L2, apartado 2.1.) son significativamente inferiores a los valores de tensión de fractura para esta composición (≈ 570 MPa, tabla 5.7.)

Propiedades de los materiales monolíticos obtenidos	Denominación	
	A-5YTZP	A-40YTZP
Densidad (g/cm^3)	$4.05^{\pm 0.01}$	$4.78^{\pm 0.01}$
Módulo Elástico (GPa)	$385^{\pm 1}$	$317^{\pm 4}$
Módulo de Cizalla (GPa)	$155^{\pm 1}$	$121^{\pm 2}$
Coeficiente de Poisson	0.25	0.28
Coef. de Expansión Térmica ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$8.6^{\pm 0.1}$	$9.5^{\pm 0.1}$
Dureza Vickers (GPa)	$17.1^{\pm 0.2}$	$15.5^{\pm 0.2}$
Tensión de fractura (MPa)	$430^{\pm 29}$	$570^{\pm 39}$
Tenacidad de fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	$4.8^{\pm 0.1}$	$5.8^{\pm 0.1}$

Tabla 5.7. *Propiedades de los materiales monolíticos de composiciones A-5YTZP y A-40YTZP obtenidas mediante el nuevo método de procesamiento.*

Capítulo 6

Caracterización de los materiales laminados desarrollados

6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES LAMINADOS DESARROLLADOS

Los resultados de las propiedades y el comportamiento durante enfriamiento desde temperatura de sinterización de las piezas monolíticas con composición A-5YTZP y A-40YTZP, discutidos en el capítulo 5, permiten prever la aparición de las tensiones residuales utilizadas en el capítulo 2 para el diseño de las estructuras laminadas L1 y L2.

Aplicando el método de unión de las cintas desarrollado, se fabricaron dos tipos distintos de estructuras laminadas, L1 y L2 (apartado 4.4.2.), con objetivo de obtener distintos niveles de tensiones residuales (apartado 2.1.).

En los apartados siguientes se analizan las estructuras laminadas obtenidas y se aplican distintos métodos para evaluar la magnitud y distribución de las tensiones residuales presentes en ellas. Finalmente, se analiza la influencia de las tensiones residuales en el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos.

6.1. Determinación de las tensiones residuales

El diseño de las estructuras, descrito en el apartado 2.1., se muestra en la figura 2.1.a-b. Sabiendo que $\alpha_{A-5YTZP} < \alpha_{A-40YTZP}$, las tensiones residuales generadas en las capas del exterior (A-5YTZP) van a ser de compresión. Además, las estructuras laminadas poseen tal geometría que van a causar que las tensiones residuales de compresión sean de distinta magnitud.

Para evaluar la magnitud y la distribución de las tensiones residuales en las estructuras laminadas, obtenidas en este trabajo, se utilizaron cuatro métodos diferentes.

El primero, basado en las soluciones analíticas (apartado 1.2.2.1.), se utilizó para determinar el orden de magnitud y el signo de las tensiones residuales durante el diseño de las estructuras laminadas L1 y L2 en el capítulo 2. Para el cálculo se utilizaron los valores de propiedades de las capas constituyentes (composiciones A-5YTZP y A-40YTZP, tabla 1.4.) calculados utilizando modelos teóricos y propiedades de las fases descritas en bibliografía [82, 84]. En el capítulo 5 se determinó que las propiedades de las composiciones monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP que se utilizaron para fabricación de las estructuras laminadas, son coincidentes (tabla 5.7.) con las utilizadas en el cálculo (tabla 1.4.). Como resultado de la aplicación de este método simplificado de las placas simétricas se determinó que las capas externas (A-5YTZP) están sometidas a tensiones residuales de compresión de -182 y -267 MPa para las estructuras L1 y L2, respectivamente.

El modelo empleado para las ecuaciones (1.2.1-2) es el de las placas simétricas simplificado, que asume que la estructura del laminado simétrico es infinito en las direcciones X y Z y tiene una distribución biaxial de las tensiones presentes en el plano de la capa. Pero en un material real, el estado de las tensiones se ve afectado por la presencia de las superficies libres. Por lo tanto, aparecen el efecto de superficie en el estado de tensiones residuales, que puede afectar al comportamiento de los materiales obtenidos.

Los otros tres métodos utilizados en este trabajo han servido para determinar tanto la magnitud y el signo de las tensiones residuales, como el

perfil de la distribución de las mismas en función del espesor de las capas. Los métodos utilizados han sido: el análisis por elementos finitos (AEF) en tres dimensiones, el cual incluye el efecto de las superficies libres, la técnica de piezo-espectroscopía de fluorescencia (apartado 3.4.5.8.) y la indentación Vickers (apartado 3.4.5.4.).

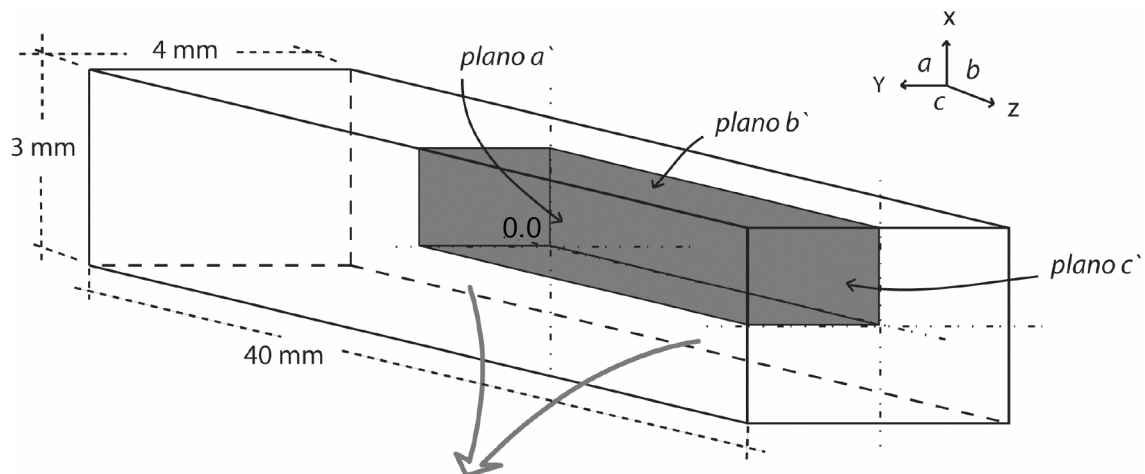
6.1.1. Cálculo de las tensiones residuales por elementos finitos

El análisis estructural mediante elementos finitos es una herramienta potente que se puede aplicar para resolver las problemas relacionadas con la aparición de tensiones residuales en estructuras complejas, difíciles de resolver con los métodos analíticos. En este trabajo se propuso la determinación del perfil de tensiones residuales aplicando el análisis por elementos finitos (AEF) en estructuras laminadas tridimensionales.

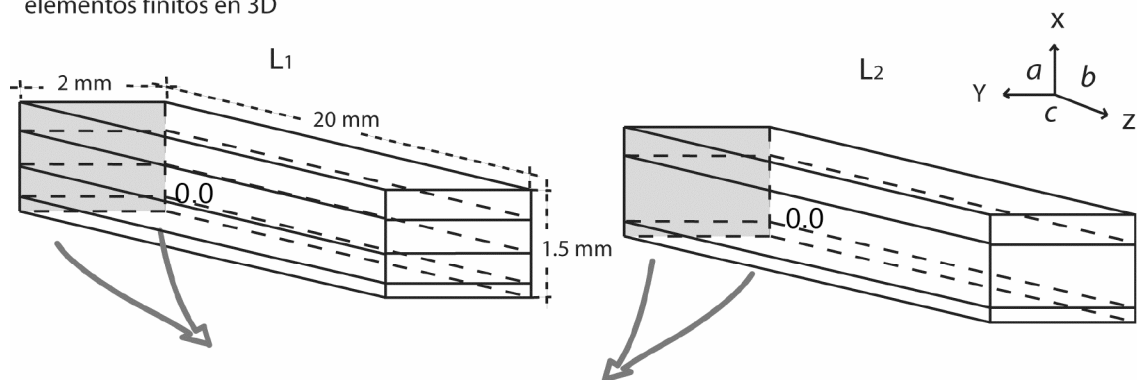
6.1.1.1. Descripción del modelo

Para el análisis por elementos finitos en 3D se utilizó el código comercial Abaqus 6.5. [189, 190].

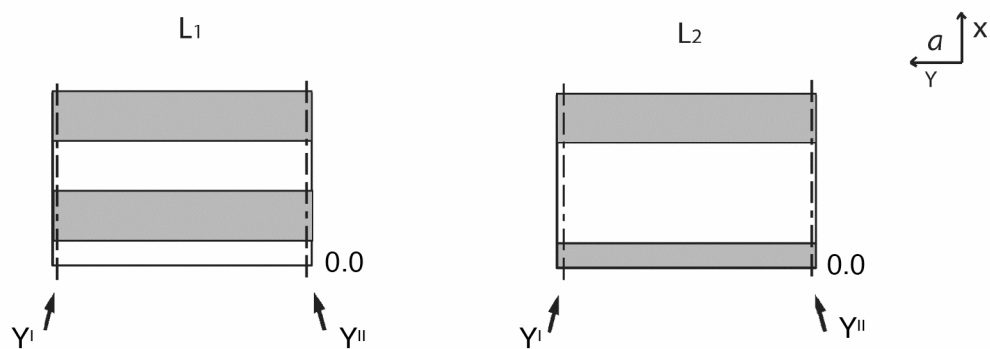
El modelo de los elementos finitos utilizado en el estudio, consideraba las estructuras laminadas L1 y L2 propuestas en capítulo 2, utilizando las diferentes propiedades de las capas constituyentes (A-5YTZP y A-40YTZP). Este modelo asume un comportamiento elástico lineal de las distintas capas. En particular, se utilizó un diseño del barras prismáticas de dimensiones $4 \times 3 \times$



La parte de geometría de las estructuras donde se realizó el cálculo de tensiones residuales por elementos finitos en 3D



Secciones realizadas para determinar el estado de tensiones residuales en 2D (plano a)



$$Y' = 1.495 \text{ mm} \quad Y'' = 0.005 \text{ mm}$$

Figura 6.1. Geometría del modelo empleado para la aproximación numérica por elementos finitos que se utilizó para determinar las tensiones residuales en las estructuras laminadas L1 y L2. Localización de las secciones utilizadas para el cálculo de σ_R :

Y' - con efecto de superficie libre.

Y'' - en el centro de la muestra.

40 mm³, que corresponde a las dimensiones de las probetas preparadas para realizar los ensayos mecánicos.

A las laminas constituyentes de las estructuras se aplicaron las deformaciones que experimentan los materiales A-5YTZP y A-40YTZP durante el ciclo de enfriamiento entre 1200 y 25 °C y los parámetros elásticos a temperatura ambiente (modulo elástico y coeficiente Poisson) determinados experimentalmente (tabla 5.7.).

Como se describió en el capítulo 2, las estructuras L1 y L2 son totalmente simétricas. Este hecho permitió modelizar sólo una parte de ocho (2 x 1.5 x 20 mm³) de la estructura para determinar el perfil de las tensiones residuales en toda la estructura considerada. En la figura 6.1. se muestra la geometría utilizada para el cálculo. Las condiciones de contorno son las siguientes:

- Los ejes ***x***, ***y*** y ***z*** son fijos.
- El movimiento de los ***nodos*** (puntos donde se ubican las variables de cálculo) situados en los planos internos ***a*** (ejes ***x,y***), ***b*** (ejes ***x,z***) y ***c*** (ejes ***y,z***) está limitado por los ejes (***x,y,z***), por lo que tienen únicamente 2 grados de libertad.
- Los ***nodos*** situados en los planos externos ***a'*** (***x;y;z*** = 20 mm), ***b'*** (***x;z;y*** = 2 mm) y ***c'*** (***y;z;x*** = 1.5 mm) tienen 3 grados de libertad.

6.1.1.2. Resultados de la simulación

Las estructuras L1 y L2 presentan tensiones residuales biaxiales de compresión y tensión en las capas A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente (direcciones ***y*** y ***z*** del sistema de coordenadas tal y como se muestra en la

figura 6.1.). La figura 6.2.a-b, muestra los perfiles de las tensiones generadas en las direcciones x , y , z para las estructuras laminadas L1 (figura 6.2.a) y L2 (figura 6.2.b). En los resultados presentados se puede apreciar el efecto de superficie libre en el estado de las tensiones residuales, observándose cómo la magnitud de las tensiones residuales disminuye con la distancia hacia las superficies libres (planos a' , b' y c' , del la figura 6.1.). Este hecho se manifiesta claramente en el punto de intersección de las tres superficies. Al contrario, en las posiciones hacia el centro de la estructura, donde el efecto de los superficies libres es mínimo (ejes x,y,z con los valores mínimos), se tienen los valores máximos de las tensiones residuales.

Para obtener un mejor imagen de la distribución de las tensiones residuales, se representó en 2D el perfil en secciones transversales del plano a , localizados en los puntos del eje y (figura 6.1.). a una distancia de $5\text{ }\mu\text{m}$ ($y_I = 1495\text{ }\mu\text{m}$) desde el superficie de la estructura para estudiar el efecto de superficie libre y otra en el centro de la muestra libre ($y_{II} = 5\text{ }\mu\text{m}$) sin efecto de superficie libre. Los resultados se representaron utilizando el plano a como plano de simetría, lo que permitió representar los valores a lo largo de todo el espesor de la estructura laminada (eje x) y las magnitudes de las tensiones residuales correspondientes.

En la figura 6.4.a-b se muestran las tensiones residuales correspondientes a la estructura laminada L1. Cerca de superficie libre, a una distancia aproximada de $\approx 5\text{ }\mu\text{m}$ (figura 6.4.a), se obtienen unos valores de tensiones residuales máximos de -132 MPa y 213 MPa para las capas de A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. Los valores de tensiones residuales en las capas internas se muestran como una distribución a través de las capas

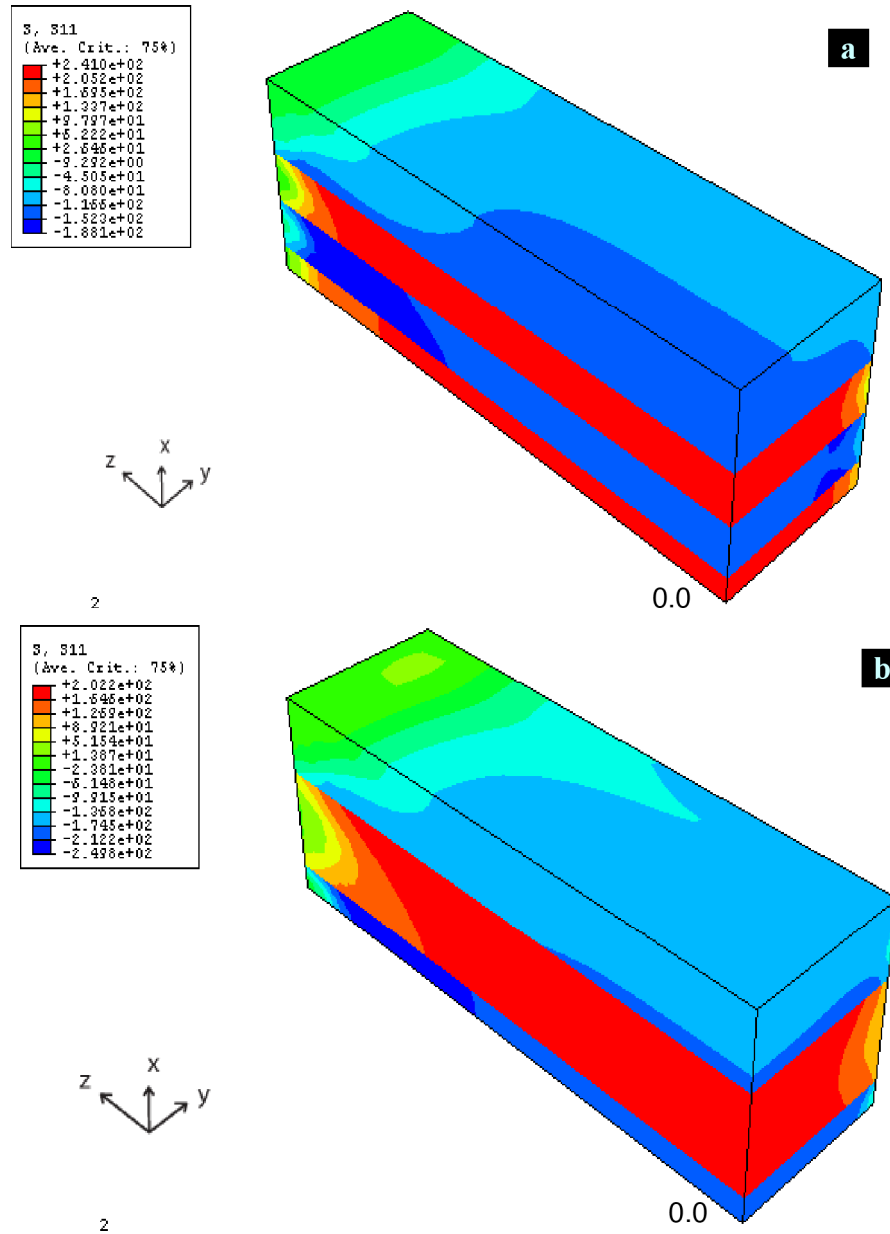


Figura 6.2. Perfil en 3D de las tensiones residuales en las estructuras laminadas obtenido mediante AEF. El código de color azul corresponde a las capas en compresión, mientras el color rojo corresponde a las capas sometidas a tensión.

- a) L1.
- b) L2.

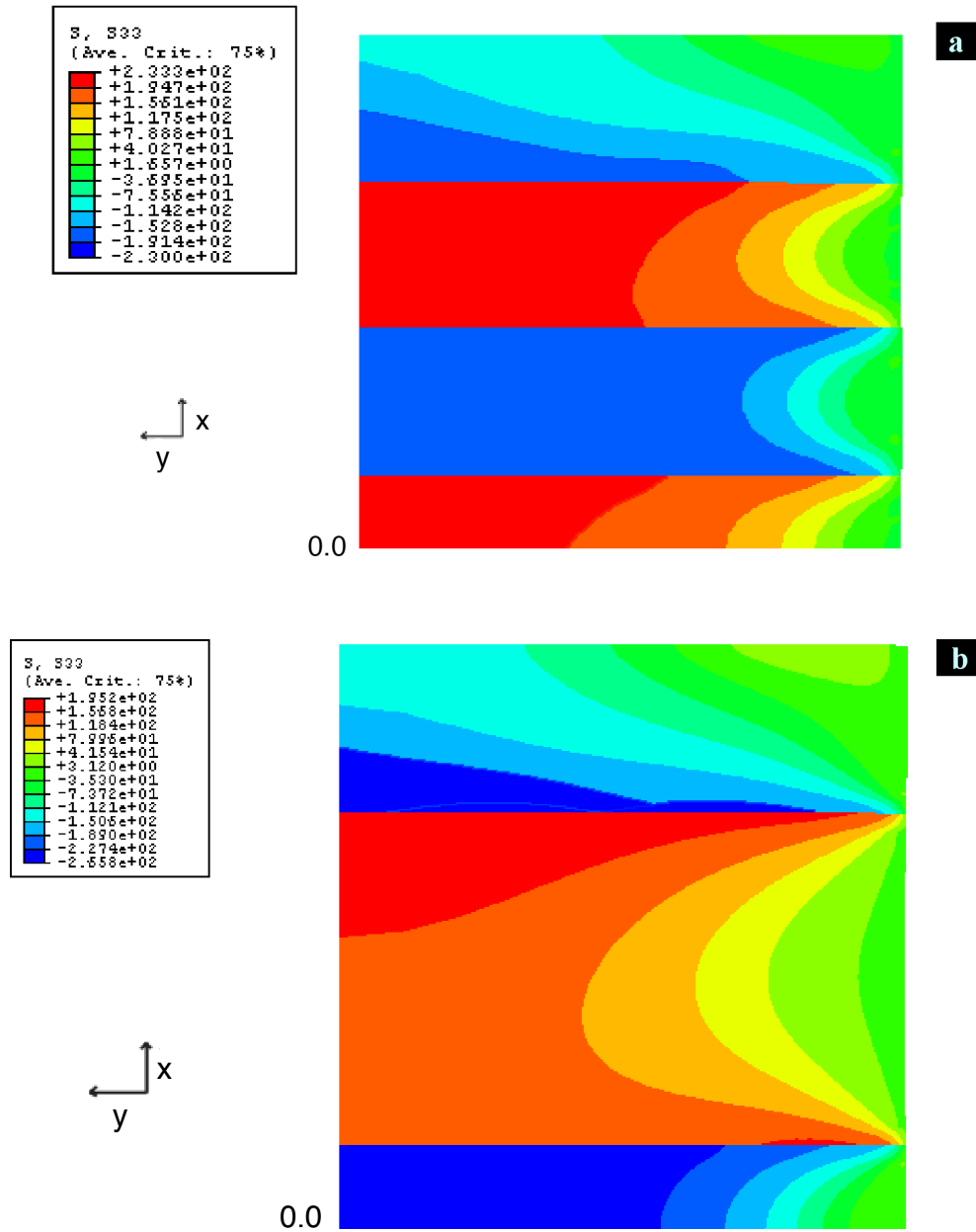


Figura 6.3. Perfil en 2D de las tensiones residuales en las estructuras laminadas (figura 6.1., plano a, eje $z = 0$) obtenido mediante AEF. El código de color azul corresponde a las capas en compresión, mientras el color rojo corresponde a las capas sometidas a tensión.

- a) L1.
- b) L2.

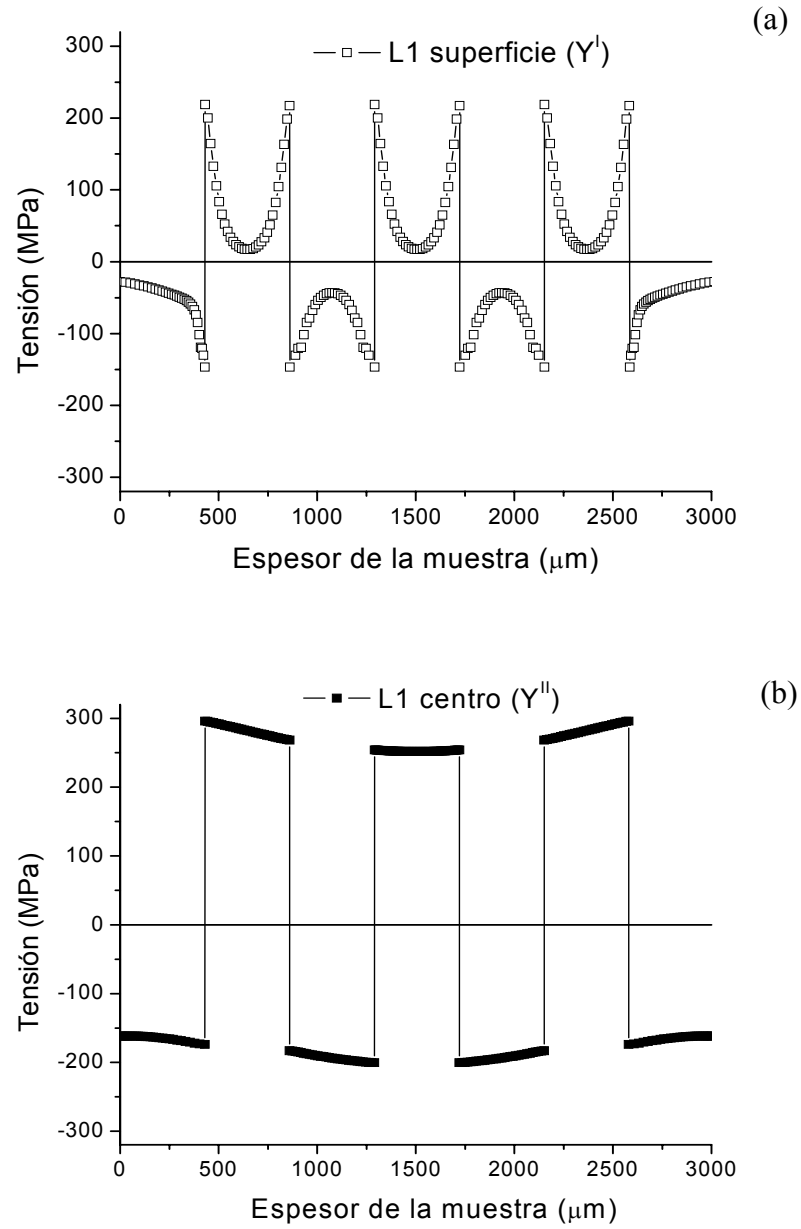


Figura 6.4. Perfil en 2D de las tensiones residuales de la estructura laminada L1 (figura 6.1., plano a, eje $z = 0$) obtenido mediante AEF.
a) Cerca de superficie libre ($\approx 5 \mu\text{m}$).
b) En el centro de la muestra.

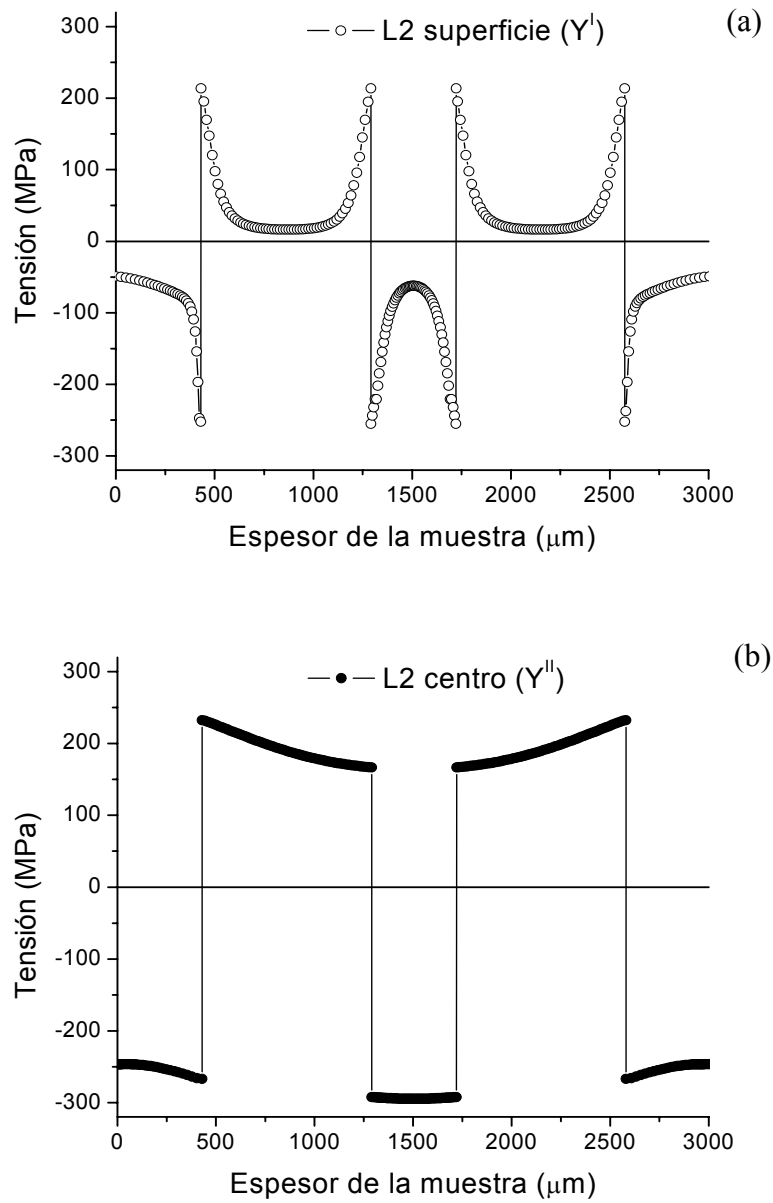


Figura 6.5. Perfil en 2D de las tensiones residuales de la estructura laminada L2 (figura 6.1., plano a, eje $z = 0$) obtenido mediante AEF.

- a) Cerca de superficie libre ($\approx 5 \mu\text{m}$).
- b) En el centro de la muestra.

donde el valor máximo es obtenido al lado de la zona de interfaz y disminuyen hasta ser mínimas en el centro de la capa. En esta zona el efecto de la superficie libre es muy significativo, observándose una distribución desde valor máximo en la interfaz hasta valor mínimo en la superficie.

En el centro de la estructura (figura 6.4.b), donde el efecto de los superficies libres es mínimo, se obtienen unos valores de tensiones residuales máximos de -192 MPa y 288 MPa en las capas de A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. El efecto de superficie libre en este caso es muy pequeño, siendo las tensiones calculadas casi constantes. En la figura 6.5.a-b se muestran las tensiones residuales correspondientes a la estructura laminada L2. Como en el caso de la estructura laminada L1, se puede observar el efecto de superficie muy pronunciado en las tensiones residuales tal y como que se muestra en figura 6.5.a. Las tensiones se distribuyen con una forma parabólica, dando los valores máximos de -252 MPa y 210 MPa en las capas de A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. En el centro de la estructura que se muestra en la figura 6.5.b, las tensiones presentan los valores máximos de -268 MPa y 241 MPa en las capas de A-5YTZP y A-40YTZP, respectivamente. Así como en la estructura laminada L1, el efecto de superficie libre es menor y solo se aprecia en las capas del exterior.

Los resultados máximos obtenidos mediante la aproximación numérica por elemento finitos son del mismo orden que los obtenidos por soluciones analíticas (apartado 1.2.2.1.) que se mostraron en el capítulo 2, donde los valores calculados de las tensiones de compresión en las capas de A-5YTZP fueron de -182 y -267 MPa para las estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente.

6.1.2. Determinación mediante piezo-espectroscopía de fluorescencia

Con objeto de asegurar la validez de los métodos numéricos basados en las soluciones analíticas y en el cálculo por elementos finitos, se han determinado experimentalmente las tensiones residuales en el laminado L1. Para ello se utilizó el método basado en la piezo-espectroscopía de fluorescencia (apartado 3.4.5.7.).

En la figura 6.6. se muestran los resultados del perfil de las tensiones residuales a través de la cara lateral de la probeta (plano **a**, figura 6.1.) obtenidas mediante este método en las muestras laminadas con estructura L1.

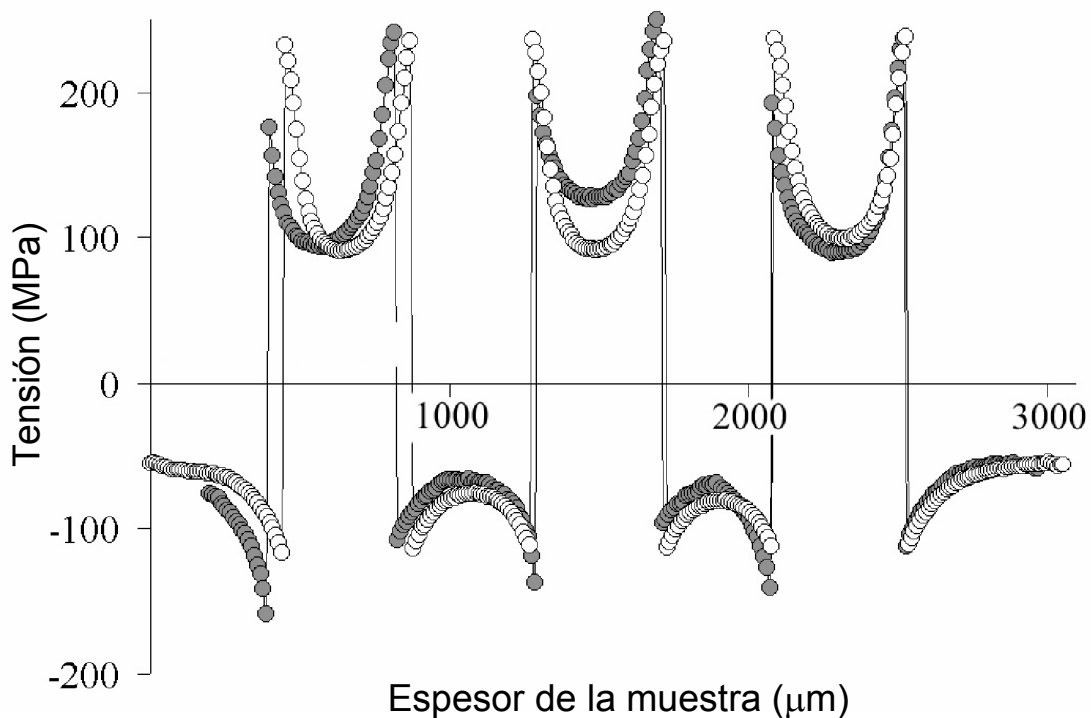


Figura 6.6. Perfil de las tensiones residuales de la estructura laminada L1 determinado a partir de los resultados de piezo-espectroscopía de fluorescencia (figura 6.1., plano **a**, eje $z = 0$). Los círculos blancos corresponden a una probeta simétrica y los grises a una probeta con una de las capas externas más fina.

Los perfiles representados corresponden a dos probetas: una totalmente simétrica y otra con una de las capas externas más fina (espesor $\approx 250 \mu\text{m}$).

La distribución de tensiones encontrada experimentalmente es similar a la calculada por AEF para la región cercana a la superficie de la probeta (figura 6.4.c). Este hecho muestra la presencia del efecto de superficie libre, que es causado por la baja capacidad de penetración del espectro de fluorescencia ($\approx 5 - 20 \mu\text{m}$) [191, 192]. Para la muestra asimétrica, la tensión de compresión en la capa más fina de A-5YTZP es más alta y se aprecia una distorsión de la distribución de las tensiones residuales en todo el espesor de la estructura (figura 6.6.).

Tanto la distribución como el orden de valores de las tensiones residuales, determinadas mediante piezo-espectroscopía de fluorescencia en la estructura laminada L1, son coincidentes con las evaluadas por AEF para la zona cercana a la superficie (figura 6.4.a). Por lo tanto se puede concluir que ambas aproximaciones son fiables y, dependiendo de los detalles necesarios sobre la distribución de las tensiones residuales, se puede aplicar una o otra.

6.1.3. Determinación mediante indentaciones Vickers

El método experimental alternativo empleado para determinar las tensiones residuales en las estructuras laminadas L1 y L2, es el método basado en la longitud de la grietas producidas por un indentador Vickers (apartado 3.4.5.4.) aplicando la ecuación (1.5.34).

Los parámetros geométricos (huellas $2a$) y grietas c_0 ($2c$), figura 1.15.) de las indentaciones Vickers producidas con varias cargas (10 - 400 N) en

superficie de las probetas (figura 3.7.) con estructuras laminadas L1 y L2 se recogen en la tabla 6.1. Al igual que en el caso de los materiales monolíticos (apartado 5.2.6.), las indentaciones realizadas utilizando cargas inferiores a 50 N no dieron lugar a grietas bien desarrolladas [143], por lo que no han sido utilizadas para el análisis. Este hecho limita el uso de este método, ya que no puede utilizarse para el análisis de las tensiones residuales en la zona más cercana a la superficie de las probetas.

Los resultados obtenidos (figura 6.7.) muestran que las tensiones residuales de compresión en la capas exteriores A-5YTZP no son constantes y que aumentan en función de la profundidad hacia la interfaz. Las tensiones residuales varían desde ≈ -130 MPa ($c \approx 140 \mu\text{m}$) hasta ≈ -154 MPa ($c \approx 270 \mu\text{m}$) para estructura L1 y desde ≈ -200 MPa ($c \approx 120 \mu\text{m}$) hasta ≈ -240 MPa ($c \approx 240 \mu\text{m}$) para estructura L2. Los resultados obtenidos mediante la

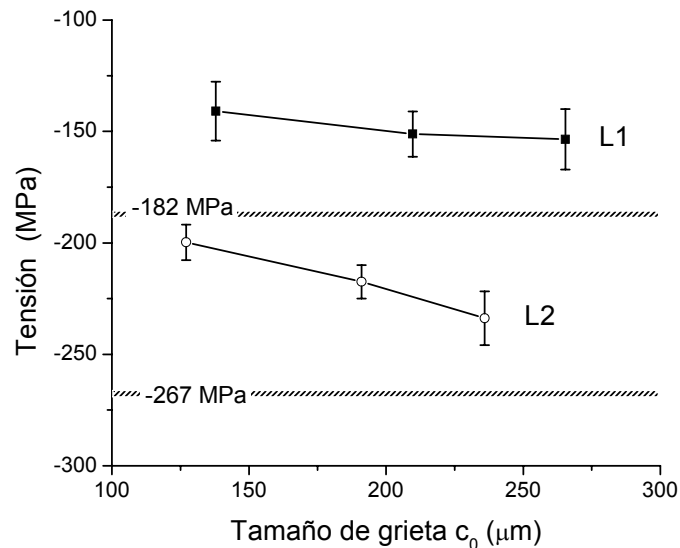


Figura 6.7. Perfil de las tensiones residuales en la capa de exterior A-5YTZP (figura 6.1., plano b') en estructuras laminadas L1 y L2. Los resultados han sido determinados a partir de longitud de las grietas de indentación Vickers en material sin y con tensiones residuales.

aproximación numérica por elementos finitos muestran una tendencia parecida para estos niveles de profundidad en la capa exterior (figuras 6.4.b y 6.5.b).

El efecto de superficie libre en la distribución y magnitud de las tensiones residuales a estos niveles de profundidad ($\approx 250 \mu\text{m}$) en la capa exterior es similar al determinado mediante la técnica de piezo-espectroscopía de fluorescencia y a los valores esperados a partir de las aproximaciones numéricas por elementos finitos.

6.2. Comportamiento mecánico de estructuras laminadas con distintos niveles de tensiones residuales

En el capítulo 2 se ha señalado que la determinación del comportamiento mecánico de materiales laminados reforzados por la presencia de las tensiones residuales es uno de los objetivos principales de este trabajo. Para ello se caracterizaron los monolíticos de composiciones A-5YTZP y A-40YTZP, iguales a las de las capas que se combinan en los materiales laminados (capítulo 5). Utilizando los resultados de la distribución de las tensiones residuales, se analizó la influencia de las mismas en el comportamiento mecánico. Los resultados se compararon con los observados por otros autores [15, 42-50, 193] para estructuras laminadas con este tipo de reforzamiento por tensiones residuales de compresión en las capas externas.

6.2.1. Tensión de fractura en flexión

En la figura 6.8. se observan las curvas características tensión - deformación ingenieriles obtenidos durante los ensayos de flexión. A efectos comparativos se representan las curvas correspondientes a los materiales

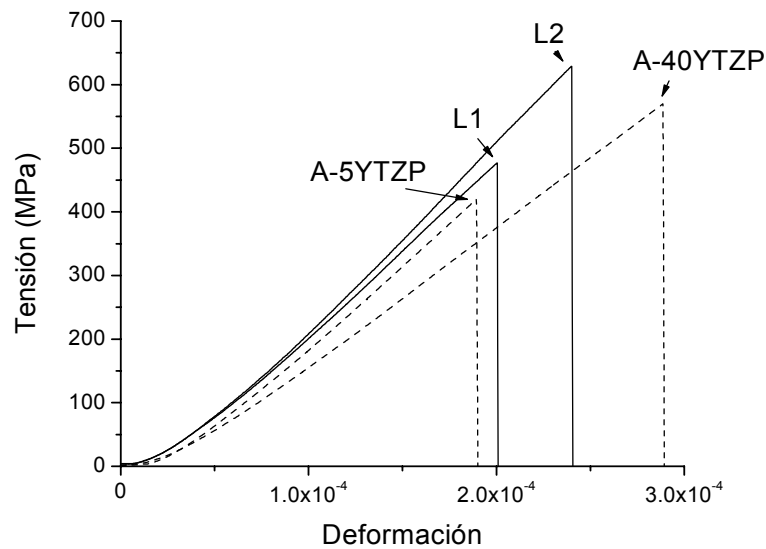


Figura 6.8. Comportamiento de estructuras laminadas durante los ensayos de flexión en cuatro puntos. Curvas características tensión - deformación ingenieriles de los ensayos de tensión de fractura en cuatro puntos correspondientes a las estructuras laminadas L1 y L2. A efectos comparativos se representan las curvas correspondientes a las estructuras monolíticas.

monolíticos A-5YTZP y A-40YTZP. Los valores obtenidos de tensión de fractura (σ_f) son 475 ± 23 MPa y 603 ± 20 MPa para las muestras con estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente. Como se puede observar a partir de las curvas tensión – deformación, el comportamiento elástico de las probetas laminadas durante el ensayo está gobernado por la composición de la capa exterior, A-5YTZP, ya que las pendientes de las curvas tensión – deformación del material monolítico de esta composición y las de las curvas correspondientes a los materiales laminados son similares. Las dos estructuras laminadas presentan un comportamiento lineal hasta la fractura catastrófica, al igual que los materiales monolíticos, pero con unos valores de tensión de fractura entre 10 y 20 % superiores a los del monolítico de la misma composición que la capa externa (A-5YTZP, tabla 5.7.).

El incremento significativo de los valores de tensión de fractura en las estructuras laminadas L1 y L2 muestra que el mecanismo de reforzamiento por tensiones residuales de compresión (apartado 1.2.2.1.1.) empleado en este trabajo es activo. Este tipo de aumento de los valores de tensión de fractura coincide con los resultados obtenidos por varios autores [15, 41-44, 46, 47] para estructuras laminadas con capas externas sometidas a compresión. Chartier y col. [15, 41, 42] obtuvieron un incremento de 10 a 50 % en los valores de tensión de fractura, en comparación con el de materiales monolíticos que fueron empleados en estructuras laminadas. Virkar y col. [43, 44] obtuvieron un incremento de 20 % en los valores de tensión de fractura, en comparación con el de materiales monolíticos que fueron empleados en estructuras laminadas. Lucchini y col. [46, 47] mostraron la tendencia del incremento de los valores de tensión de fractura en función de la magnitud de las tensiones residuales en la capa exterior (figura 1.8., apartado 1.2.2.1.1.). Green y col. [48, 49] han descrito misma tendencia entre el incremento de los valores absolutos de tensión de fractura y la magnitud de las tensiones residuales en la capa exterior.

6.2.2. Análisis fractográfico

En las figuras 6.9. y 6.10., se muestran las micrográficas características de la zona de indentación de las superficies de fractura de las probetas con estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente.

Al igual que en el caso de los materiales monolíticos, para todas las indentaciones se diferencian zonas de simetría semicircular con fractura muy

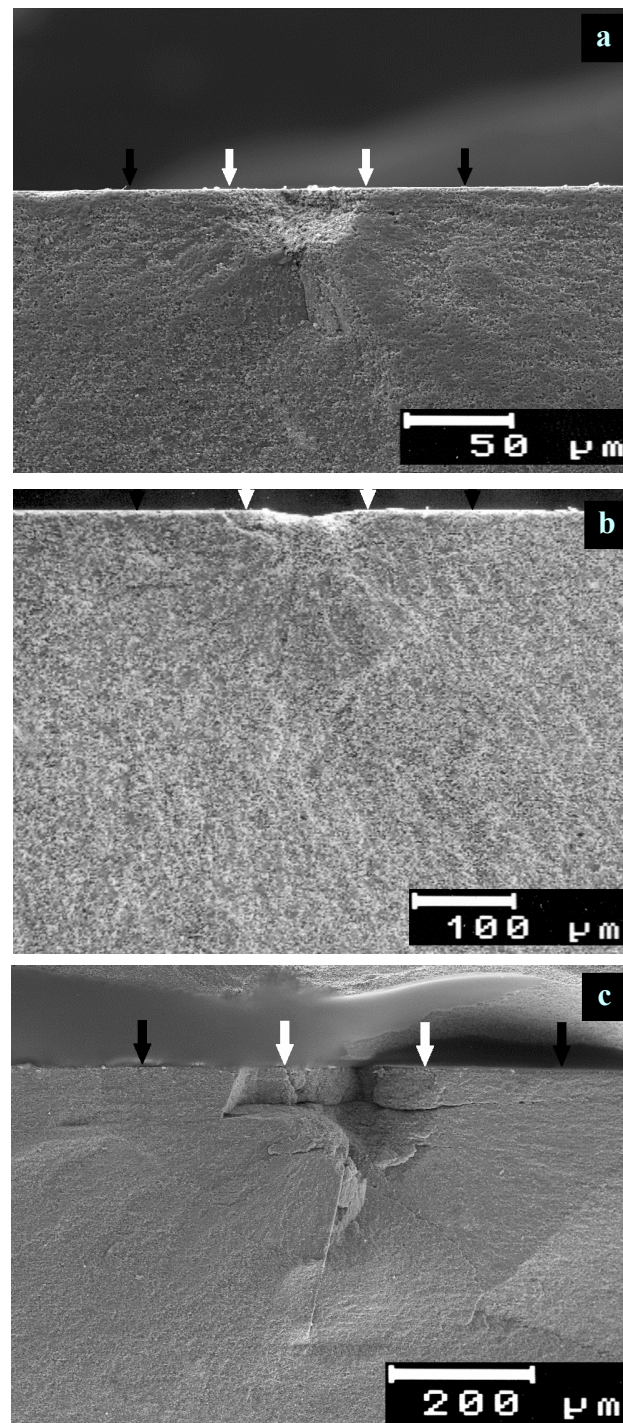


Figura 6.9. Micrografías MEB características de la zona de indentación en superficie de fractura de las muestras L1. Se marcan los tamaños de huellas ($2a$) y grietas ($2c_0$) con flechas blancas y negras respectivamente:

- a) Carga de indentación 50N ($2c_0 = 179 \pm 4 \mu\text{m}$).
- b) Carga de indentación 100N ($2c_0 = 275 \pm 4 \mu\text{m}$).
- c) Carga de indentación 400N ($2c_0 = 639 \pm 4 \mu\text{m}$).

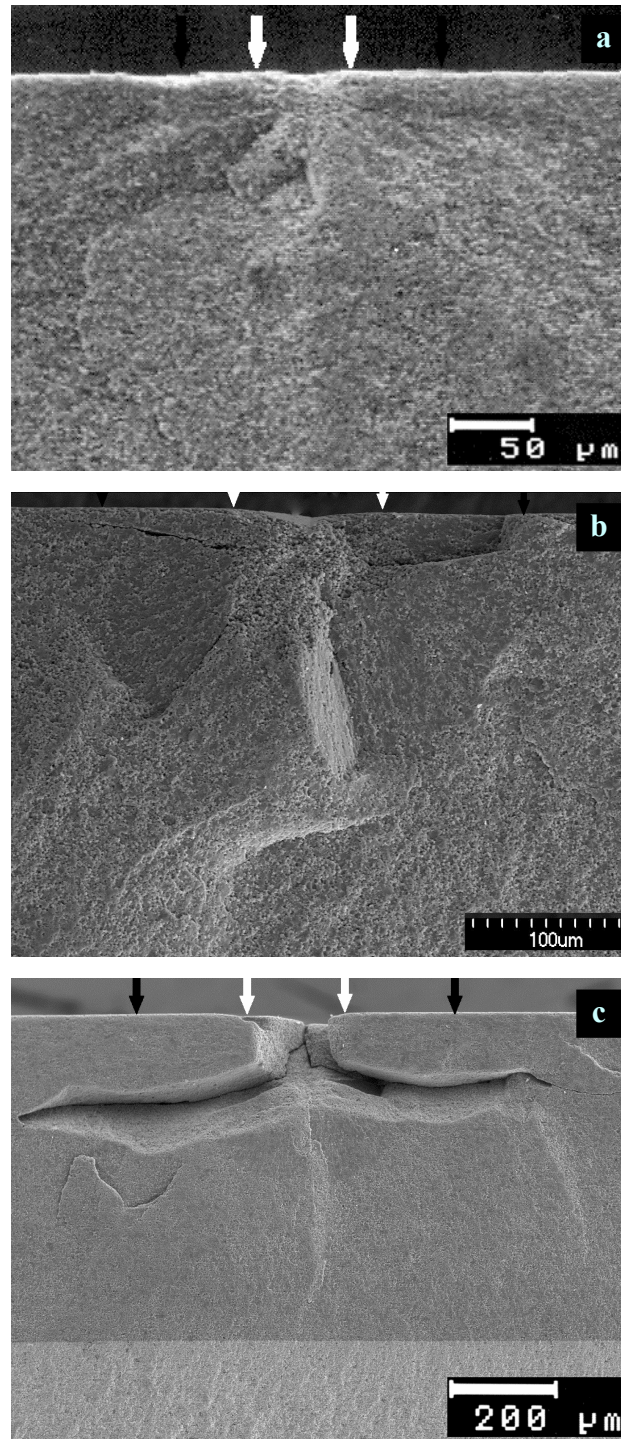


Figura 6.10. Micrografías MEB características de la zona de indentación en superficie de fractura de las muestras L2. Se marcan los tamaños de huellas (2a) y grietas (2c) con flechas blancas y negras respectivamente:

- a) Carga de indentación 50N ($2c_0 = 169 \pm 4 \mu\text{m}$).
- b) Carga de indentación 100N ($2c_0 = 254 \pm 4 \mu\text{m}$).
- c) Carga de indentación 400N ($2c_0 = 571 \pm 4 \mu\text{m}$).

tortuosa, correspondientes a las zonas de deformación plástica debajo de la punta del indentador. En todos los casos fue posible establecer la equivalencia entre los diámetros de estas zonas y los valores del tamaño de la huella plástica determinadas en las superficies pulidas (2a, figura 1.15.a).

En el caso de las indentaciones realizadas con cargas de hasta 50 N (figuras 6.9.a y 6.10.a) la zona plástica aparecía rodeada de una zona, diferenciada del resto de la probeta por tener un tipo de fractura más plana, con simetría semicircular. El diámetro de esta zona presentaba un buen acuerdo con los valores del tamaño de las grietas (2c, figura 1.15.a) determinados en las superficies pulidas.

Para cargas superiores, las zonas con fractura diferenciada no presentaban geometría semicircular, ensanchándose al acercarse a la superficie de las probetas. El radio de las zonas con fractura diferenciada, considerado desde la superficie de las probetas, era mayor que determinado en las superficies pulidas. Además se observó la formación de las grietas laterales de longitud comparable a las semicirculares. En el caso de las grietas producidas con las cargas de 400 N (figuras 6.9.c y 6.10.c) estos efectos eran muy pronunciados.

Como se muestra en la figura 6.10.c en los materiales laminados las grietas laterales se propagan de manera paralela a la superficie de las probetas no dando lugar a desconchado, al igual que en el caso de monolítico A-5YTZP sin tensiones residuales (apartado 5.2.6.). Como se discutió en el apartado 5.2.7., el comportamiento curva R en los materiales estudiados no tiene su origen en las grietas laterales, por lo que el tratamiento de los resultados se va efectuar sin su consideración.

6.2.3. Análisis del comportamiento curva R

Según los resultados obtenidos en el apartado 5.2.7. se descartó el uso del método (ecuación 1.5.22, apartado 1.5.2.3.) basado en la determinación del tamaño de grieta en función de la carga de indentación para el análisis del comportamiento curva R. Sólo con fines comparativos los resultados obtenidos mediante este método se recogen en la tabla 6.1.

Con objeto de determinar los valores del factor crítico de intensidad de tensiones para cada tamaño de grieta de indentación y comportamiento curva R se utilizó el método ($K_{R(c_f)}$) (ecuación 1.5.23, apartado 1.5.2.3.) basado en flexión en 4 puntos de probetas con indentaciones.

Como se explicó en el apartado 1.5.2.3. y se determinó en el apartado 5.2.7., la relación entre la longitud del tamaño crítico de la grieta (c_f) y de la grieta inicial (c_0) tiene que determinarse según la ecuación (1.5.29) para materiales como los aquí estudiados, en los que el reforzamiento tiene lugar por la aplicación de las tensiones residuales de compresión en las capas externas por lo que puede resultar en la aparición del comportamiento curva R (apartado 1.2.2.1.1.) [48, 49, 55, 194].

Aplicando el análisis de Krause [145] (apartado 1.5.2.3.), los resultados del método segundo (tensión de fractura frente la carga de indentador) permiten determinar los coeficientes α y β que describen el comportamiento curva R y permiten determinar la relación entre c_f y c_0 según la ecuación (1.5.29).

Denominación	Cargas (N)	Tamaño de huella 2a (μm)	Tamaño de grieta 2c (μm)	$K_{R(\text{Co})}$ ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
L1	10	34 ± 4	66 ± 4	
	30	40 ± 4	114 ± 4	4.5 ± 2
	50	73 ± 4	179 ± 4	4.6 ± 2
	70	83 ± 4	219 ± 4	4.6 ± 2
	100	100 ± 4	275 ± 4	4.7 ± 2
	150	120 ± 4	336 ± 4	5.0 ± 2
	200	123 ± 4	419 ± 4	5.0 ± 2
	250	156 ± 4	502 ± 4	5.1 ± 2
	300	173 ± 4	531 ± 4	5.3 ± 2
	350	186 ± 4	597 ± 4	5.2 ± 2
	400	206 ± 4	637 ± 4	5.4 ± 2
L2	10	34 ± 4	66 ± 4	
	30	38 ± 4	108 ± 4	4.8 ± 2
	50	73 ± 4	169 ± 4	4.9 ± 2
	70	83 ± 4	200 ± 4	5.3 ± 2
	100	100 ± 4	254 ± 4	5.3 ± 2
	150	120 ± 4	316 ± 4	5.7 ± 2
	200	125 ± 4	382 ± 4	5.8 ± 2
	250	157 ± 4	427 ± 4	6.1 ± 2
	300	173 ± 4	472 ± 4	6.3 ± 2
	350	184 ± 4	578 ± 4	6.2 ± 2
	400	203 ± 4	571 ± 4	6.3 ± 2

Tabla 6.1. Cargas de las indentaciones realizadas y parámetros geométricos correspondientes para las muestras L1 y L2. También se muestran los valores de la tenacidad de fractura calculados a partir de los parámetros geométricos según ecuación (1.5.22).

En la figura 6.11., se pueden observar los valores $\log \sigma_f$ frente a $\log P$ para las estructuras laminadas L1 y L2. Como valores de referencia se representan los correspondientes a estructuras monolíticas A-5YTZP y A-40YTZP. Los valores de pendiente β (tabla 6.2.) para las estructuras laminadas L1 y L2 demuestran la presencia del comportamiento curva R con un grado muy pronunciado en ambas estructuras laminadas, independientemente de la diferencia entre la magnitud de las tensiones residuales. Solo en el caso de los valores absolutos de tensión de fractura, se observa la influencia del nivel de tensiones residuales, donde los máximos valores obtenidos de σ_f son 470 y 600 MPa para estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente.

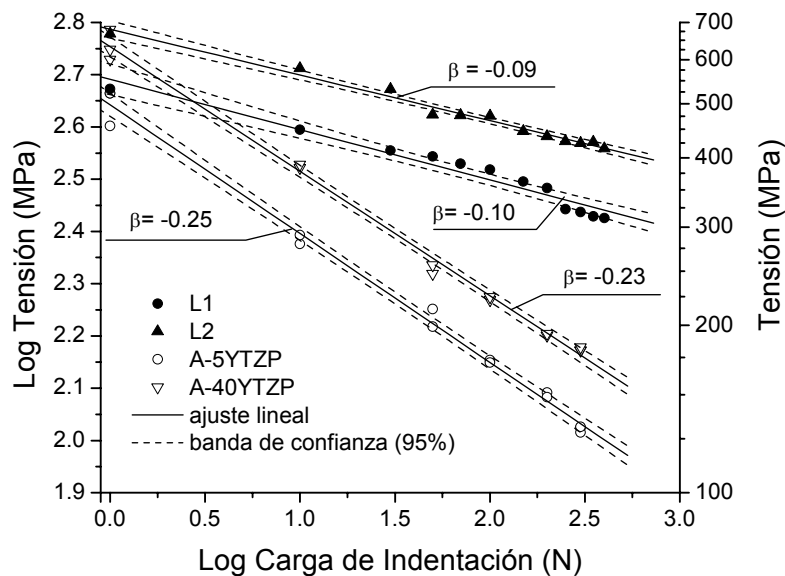


Figura 6.11. Comportamiento curva R de las estructuras laminadas L1 y L2, determinado a partir de los resultados de tensión de fractura de las probetas con indentaciones. A efectos comparativos se representan los resultados correspondientes a las estructuras monolíticas. Los resultados están representados con el ajuste lineal y las bandas de confianza con un límite de 95%. Las escalas correspondientes a los valores de tensión de fractura también están representadas.

Parámetros de comportamiento curva R		Denominación	
		L1	L2
	α	2.69	2.78
	β	-0.10	-0.09
	m	0.32	0.33
	k	0.6 ± 0.13	0.7 ± 0.18
$K_{R(Cf)}$	min (MPa·m ^{1/2})	4.32	5.3
	max (MPa·m ^{1/2})	8.12	10.22

Tabla 6.2. Parámetros de comportamiento de curva R correspondientes a las estructuras laminadas L1 y L2.

Utilizando los coeficientes α y β (tabla 6.2.) y la ecuación (1.5.29) se calcularon las relaciones $c_f / c_0 = 3.75$ y $c_f / c_0 = 3.85$ para las estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente. Utilizando estas relaciones se calcularon los valores de $K_{R(Cf)}$ según la ecuación (1.5.23) tomando el valor de 1.26 para coeficiente geométrico Y. En la figura 6.12. se muestran los valores de $K_{R(Cf)}$ de las dos estructuras laminadas en función del tamaño crítico de la grieta. Se observa claramente comportamiento curva R muy pronunciado. La estructura laminada L1 muestra los valores de $K_{R(Cf)}$ inferiores al los de L2, pero la tendencia del crecimiento de los valores es parecida. Para el margen de tamaños de grietas iniciales estudiado ($c_0 = 57 - 318 \mu\text{m}$, tabla 6.1.) no se alcanza la estabilización del crecimiento y los valores máximos de $K_{R(Cf)}$ observados son 8.1 y 10.2 MPa·m^{1/2} para las muestras con estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente.

Se obtuvo un incremento significativo de los valores de tenacidad de fractura de 40 y 50 % en las estructuras laminadas L1 y L2, respectivamente,

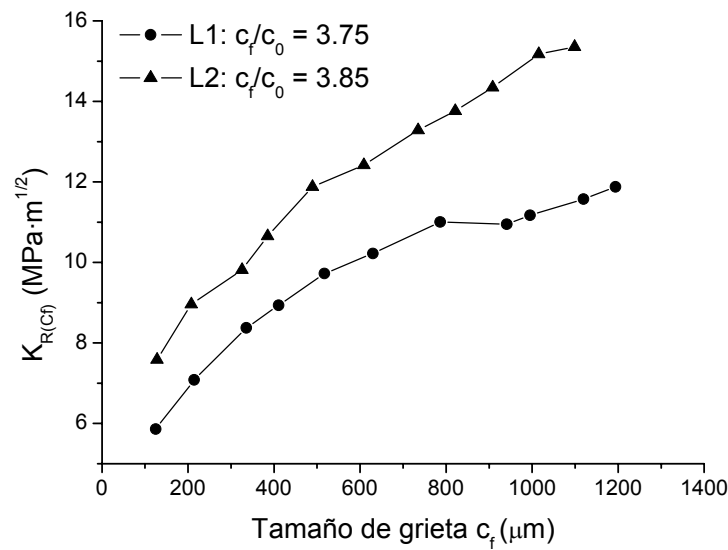


Figura 6.12. Comportamiento curva R de las estructuras laminadas L1 y L2. Los resultados de tenacidad han sido calculados a partir de los resultados de tensión de fractura de las probetas con indentaciones.

en comparación con los valores de la capa exterior (A-5YTZP). Lo que demuestra la eficacia del mecanismo de reforzamiento seleccionado.

Las tensiones residuales presentes en las estructuras L1 y L2 se manifiestan claramente en los valores absolutos de tensión de fractura y tenacidad de fractura, que son considerablemente más altos que en el caso de material monolítico A-5YTZP (figura 2.1.). A partir de estos resultados también se observa la influencia de la magnitud de las tensiones residuales, dando los valores más altos para estructura laminada L2, en la que los valores de estas tensiones residuales eran superiores.

A pesar de las diferencias entre los valores en función del nivel de tensiones residuales, las pendientes de las gráficas que describen el comportamiento curva R son similares para ambos laminados. Esto indica un tipo y extensión de comportamiento curva R similar en las dos estructuras laminadas investigadas.

A partir de la ecuación 1.5.33, que describe el efecto de las tensiones residuales en los valores de la tenacidad, el aumento de la tenacidad que se obtiene en un material sometido a tensiones residuales de compresión aumenta con el tamaño de las grietas. Por lo tanto, los materiales L1 y L2 presentarían curva R por efecto de las tensiones residuales en la capa externa, incluso si ésta estuviera constituida por un material con tenacidad constante igual a K_{∞} para A-5YTZP (apartado 5.3.).

En la figura 6.13. se muestra el tipo de comportamiento esperado para L1 y L2 considerando únicamente el efecto derivado de la ecuación 1.5.33, para valores de σ_f calculados con tensiones residuales constantes (L1 = -182 MPa y L2 = -267 MPa) obtenidas según las soluciones analíticas (apartado 1.2.2.1.) y tomando el valor de $4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para valor de tenacidad de fractura de la capa exterior A-5YTZP (tabla 5.7.) y en la tabla 6.3. se recoge el valor

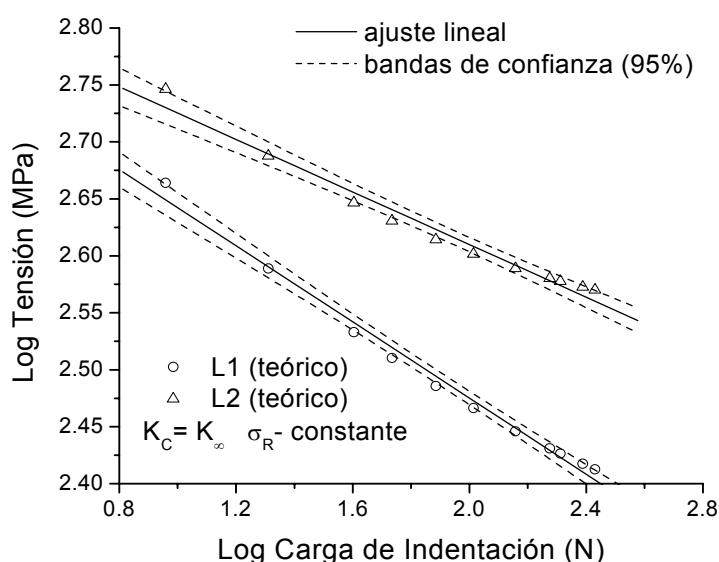


Figura 6.13. Comportamiento curva R de las estructuras laminadas L1 y L2. Resultados teóricos de tensión de fractura calculados según ecuación (1.5.33) utilizando los valores constantes de tenacidad de fractura ($4.80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) y tensiones residuales constantes (-182 MPa) en la capa exterior de A-5YTZP.

correspondiente de β . De estos resultados se desprende que el comportamiento descrito por la ecuación 1.5.33 no se ajusta al observado en los materiales L1 y L2. La ecuación 1.5.33 predeciría pendientes significativamente distintas, mayores para niveles superiores de tensiones residuales, en contra de las pendientes coincidentes, dentro de la variabilidad experimental, obtenidas para ambos laminados. Por lo tanto, si bien el efecto de presencia de tensiones residuales descrito por la ecuación 1.5.33 afectará el comportamiento curva R de los materiales, no es el determinante del tipo de comportamiento.

La capa externa de ambos laminados presentará curva R, derivada del reforzamiento a nivel microestructural de la composición A-5YTZP (apartado 5.2.7.). En el material monolítico este refuerzo alcanza un valor constante para extensiones de grieta de $\sim 800 \mu\text{m}$ (figura 5.16.), mientras que en L1 y L2 no se alcanzan valores constantes en todo el margen analizado (hasta $\sim 1200 \mu\text{m}$, figura 6.12.). Por lo tanto, el comportamiento curva R de las capas externas tampoco es el determinante de la forma de fractura de los laminados desarrollados.

En la figura 6.14. se muestra el efecto combinado que tendrían el comportamiento curva R de la composición A-5YTZP y la presencia de tensiones residuales constantes. Para el cálculo se han utilizado la ecuación 1.5.33 y los valores K_R de A-5YTZP para cada tamaño de grieta (figura 5.16.). Las pendientes que se obtendrían en este caso (tabla 6.3.) para los laminados L1 y L2 tendrían valores más cercanos que en el caso considerado anteriormente pero todavía significativamente diferentes.

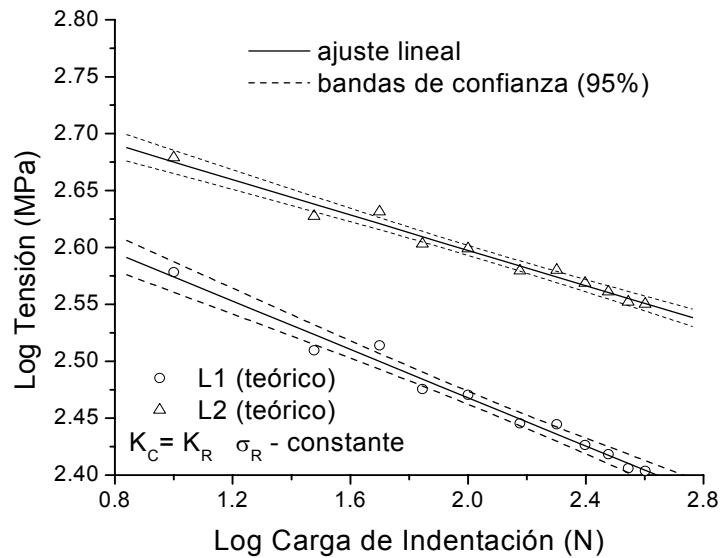


Figura 6.14. Comportamiento curva R de las estructuras laminadas L1 y L2. Resultados teóricos de tensión de fractura calculados según ecuación (1.5.33) utilizando los valores variables de tenacidad de fractura (figura 5.16.) y tensiones residuales constantes (-182 MPa) en la capa exterior de A-5YTZP.

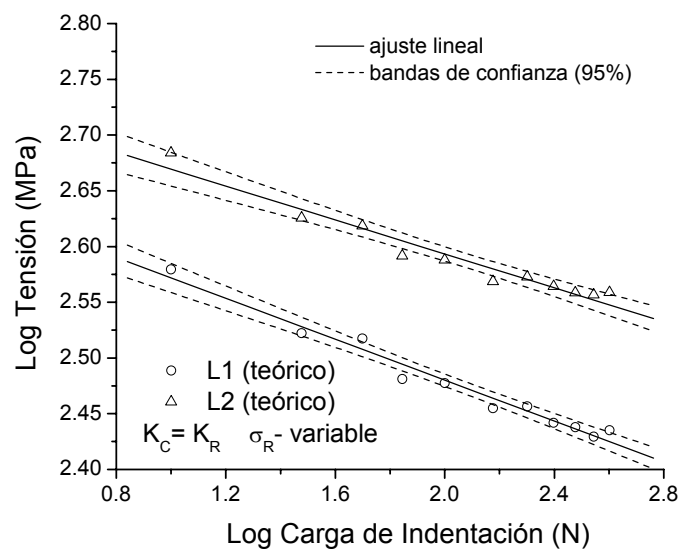


Figura 6.15. Comportamiento curva R de las estructuras laminadas L1 y L2. Resultados teóricos de tensión de fractura calculados según ecuación (1.5.33) utilizando los valores variables de tenacidad de fractura (figura 5.16.) y tensiones residuales variables (figuras 6.5.b y 6.6.b) en la capa exterior de A-5YTZP.

Condiciones de cálculo (ecuación 1.5.33)	Parámetro β	
	L1	L2
$K_C = K_\infty$ σ_R - constante	0.16 ± 0.01	0.12 ± 0.01
$K_C = K_R$ σ_R - constante	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01
$K_C = K_R$ σ_R - variable	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01

Tabla 6.3. *Parámetro β según condiciones de cálculo de la ecuación 1.5.33 correspondiente a las estructuras laminadas L1 y L2.*

Por último, en la figura 6.15. se muestra el efecto combinado del comportamiento curva R de la capa externa con la distribución de tensiones residuales en esta capa (figuras 6.4.b y 6.5.b). Para el cálculo se han utilizado las tensiones residuales variables, resultados de la simulación por elementos finitos (apartado 6.1.2.1.), y con valores de tenacidad de fractura variables de la capa exterior A-5YTZP (figura 5.16.). Los valores de las pendientes obtenidos (tabla 6.3.) son iguales para los dos laminados y coincidentes con los obtenidos experimentalmente.

Por lo tanto, el tipo de comportamiento curva R observado en las estructuras laminadas L1 y L2 tiene su origen no sólo en el comportamiento curva R del material constituyente de la capa externa y el efecto variable con el tamaño de las grietas de las tensiones residuales, sino, fundamentalmente, en la forma de distribución de las tensiones residuales a través de las capas externas.

6.3. Consideraciones finales

Se han estudiado las estructuras laminadas L1 y L2 con tensiones residuales de compresión en las capas externas de distinta magnitud.

Las tensiones residuales determinadas muestran la presencia del efecto de superficie, es decir, no son constantes y aumentan en función de la profundidad de las capas exteriores hacia la interfaz con las capas sometidas a tensión.

A partir de la comparación entre el comportamiento mecánico de los materiales monolíticos de composición igual a la de las capas y el de los laminados se ha demostrado que en estos últimos tienen lugar mecanismos de refuerzo adicionales debidos a la estructura laminada.

Las tensiones residuales de compresión en las capas externas de las estructuras laminadas aumentan significativamente el comportamiento mecánico, tanto en los valores de tensión de fractura y de tenacidad de fractura. La magnitud de las tensiones residuales afecta directamente a los valores absolutos de estas propiedades, ya que los valores más altos fueron obtenidos en estructura laminada L2, con los valores de tensiones residuales superiores a los de L1.

Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento curva R observado en estas estructuras laminadas, L1 y L2, es activado, no sólo por la presencia de las tensiones residuales y el comportamiento curva R de la capa externa, sino, también, por la distribución de las tensiones residuales en la capa externa.

Capítulo 7

Conclusiones

7. Conclusiones

1. Es posible desarrollar materiales cerámicos laminados con aplicaciones estructurales de alúmina/circona tetragonal policristalina estabilizada con un 3% molar de itria (YTZP). Estos materiales pueden presentar altos valores de la tensión de fractura combinados con comportamiento curva R.

2. Es posible fabricar materiales cerámicos, monolíticos y laminados, libres de defectos a partir de compactos en verde formados por apilamiento de cintas obtenidas por colaje de suspensiones en medio acuoso.

2.1. El análisis de las respuestas en el prensado de las piezas, reflejadas en las curvas tensión-deformación ingenieriles, permite establecer las condiciones del proceso que evitan la formación de defectos macroestructurales y microestructurales en las piezas.

2.2. Las condiciones óptimas de prensado implican el uso de cintas con bordes redondeados y humedecidas previamente al prensado; la aplicación de una disolución muy diluida del aglomerante en la interfaz entre las cintas y el prensado a presiones relativamente bajas, 18 MPa en los materiales desarrollados.

2.3. Los materiales fabricados utilizando las condiciones óptimas no presentan defectos texturales ni anisotropías y tienen interfaces fuertes.

2.4. Para el desarrollo de materiales laminados libres de defectos debidos a la sinterización diferencial de las cintas es preciso utilizar cintas con niveles de densidad en verde similares.

3. Los materiales laminados formados por capas de alúmina como fase mayoritaria y distintas proporciones de YTZP combinan el refuerzo mecánico derivado de la presencia de YTZP en la matriz de alúmina con el refuerzo a nivel macroestructural, derivado de la estructura laminada con tensiones de compresión en la capa externa.

3.1. Las tensiones de compresión en las capas externas varían de manera apreciable a través de su espesor, desde valores mínimos en la superficie de las piezas hasta valores máximos en la zona cerca de la interfaz entre las capas externas y las capas internas contiguas.

3.2. El método de flexión de probetas indentadas es adecuado para el análisis del comportamiento curva R de los materiales monolíticos y laminados. Los mecanismos de refuerzo adicionales presentes en los materiales laminados se ponen de manifiesto por una disminución de la pendiente de la curva log tensión de fractura - log carga de indentación, respecto de la de los laminados.

3.3. Para materiales con capas externas de igual espesor y distintos niveles de tensiones residuales:

i) La magnitud de las tensiones residuales de compresión en las capas externas determina el aumento de los valores de tensión de fractura y la tenacidad de los laminados.

ii) La forma de la distribución de las tensiones residuales compresión en las capas externas de las estructuras laminadas origina el comportamiento curva R.

Capítulo 8

Bibliografía

8. Bibliografía

- [1] Weibull, W. "A Statistical Theory of the Strength of Materials". *Ingenioersvetenskapsakad Handl*, 151, 1-45 (1939).
- [2] Griffith, A.A. "The phenomena of rupture and flow in solids". London: Harrison, (1920).
- [3] Davidge, R.W. "Mechanical behaviour of ceramics". Cambridge: Cambridge University Press, (1980).
- [4] Rice, R.W., Freiman, S.W. & Becher, P.F. "Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics .1. Experiment". *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [6], 345-350 (1981).
- [5] Irwin, G.R. "Fracture". En:"Encyclopedia of Physics", Fluge, S. Berlin: Springer Verlag, 551-589 (1958).
- [6] Bennison, S.J. & Lawn, B.R. "Flaw Tolerance in Ceramics with Rising Crack Resistance Characteristics". *J. Mat. Sci.*, 24 [9], 3169-3175 (1989).
- [7] Chantikul, P., Bennison, S.J. & Lawn, B.R. "Role of Grain-Size in the Strength and R-Curve Properties of Alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [8], 2419-2427 (1990).
- [8] Lange, F.F. "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability". *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [1], 3-15 (1989).
- [9] Marshall, D.B. & Ritter, J.E. "Reliability of Advanced Structural Ceramics and Ceramic Matrix Composites - a Review". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66 [2], 309-317 (1987).
- [10] Becher, P.F. "Microstructural Design of Toughened Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [2], 255-269 (1991).
- [11] Chan, H.M. "Layered ceramics: Processing and mechanical behavior". *Annu. Rev. Mater. Res.*, 27, 249-282 (1997).
- [12] Harmer, M.P., Chan, H.M. & Miller, G.A. "Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [7], 1715-1728 (1992).
- [13] Chartier, T., Merle, D. & Besson, J.L. "Laminar Ceramic Composites". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 [2], 101-107 (1995).
- [14] Clegg, W.J. "Design of ceramic laminates for structural applications". *Mater. Sci. Tech-Lond.*, 14 [6], 483-495 (1998).

- [15] Moya, J.S. "Layered Ceramics". *Adv. Materials*, 7 [2], 185-189 (1995).
- [16] Curtin, W.A. "Toughening by Crack Bridging in Heterogeneous Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [5], 1313-1323 (1978).
- [17] Garvie, R.C., Hannink, R.H. & Pascoe, R.T. "Ceramic Steel". *Nature*, 258 [5537], 703-704 (1975).
- [18] Steinbrech, R.W., Reichl, A. & Schaarwachter, W. "R-Curve Behavior of Long Cracks in Alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [7], 2009-2015 (1990).
- [19] Evans, A.G. "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [2], 187-206 (1990).
- [20] Freiman, S.W. "Brittle-Fracture Behavior of Ceramics". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67 [2], 392-402 (1988).
- [21] Amazigo, J.C. & Budiansky, B. "Steady-State Crack-Growth in Supercritically Transforming Materials". *Int. J. Solids Struct.*, 24 [7], 751-755 (1988).
- [22] Ruhle, M. & Evans, A.G. "High Toughness Ceramics and Ceramic Composites". *Prog. Mater. Sci.*, 33 [2], 85-167 (1989).
- [23] Faber, K.T. "Toughening Mechanisms for Ceramics in Automotive Applications". *Ceram. Eng. Sc. Proc.*, 5 [5-6], 408-439 (1984).
- [24] Faber, K.T. & Evans, A.G. "Crack Deflection Processes .1. Theory". *Acta Metall.*, 31 [4], 565-576 (1983).
- [25] Faber, K.T. & Evans, A.G. "Crack Deflection Processes .2. Experiment". *Acta Metall.*, 31 [4], 577-584 (1983).
- [26] Mcmeeking, R.M. & Evans, A.G. "Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials". *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [5], 242-246 (1982).
- [27] Evans, A.G. & Cannon, R.M. "Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations". *Acta Metall.*, 34 [5], 761-800 (1986).
- [28] Ruhle, M., Evans, A.G., Mcmeeking, R.M., Charalambides, P.G. & Hutchinson, J.W. "Microcrack Toughening in Alumina Zirconia". *Acta Metall.*, 35 [11], 2701-2710 (1987).
- [29] Claussen, N. "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices". *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 [1-2], 85-86 (1978).
- [30] Hannink, R.H.J. & Swain, M.V. "Progress in Transformation Toughening of Ceramics". *Annu. Rev. Mater. Res.*, 24, 359-408 (1994).

-
- [31] Evans, A.G. & Faber, K.T. "Crack-Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials". *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [4], 255-260 (1984).
- [32] Stevens, R. "Zirconia engineering ceramics". Freiburg: Schmid, (1985).
- [33] Lange, F.F. "Transformation Toughening .1. Size Effects Associated with the Thermodynamics of Constrained Transformations". *J. Mat. Sci.*, 17 [1], 225-234 (1982).
- [34] Lange, F.F. "Transformation Toughening .3. Experimental-Observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 System". *J. Mat. Sci.*, 17 [1], 240-246 (1982).
- [35] Paulik, S.W., Faber, K.T. & Fuller, E.R. "Development of Textured Microstructures in Ceramics with Large Thermal Expansion Anisotropy". *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [2], 454-458 (1994).
- [36] Tvergaard, V. & Hutchinson, J.W. "Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion of Elastic Anisotropy". *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 157-398 (1988).
- [37] Rodel, J. "Crack Closure Forces in Ceramics: Characterization and Formation". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 9, 323-334 (1992).
- [38] Swanson, P.L., Fairbanks, C.J., Lawn, B.R., Mai, Y.W. & Hockey, B.J. "Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture-Resistance Mechanism in Ceramics .1. Experimental-Study on Alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [4], 279-289 (1987).
- [39] Sarikaya, M. & Aksay, I.A. "Biomimetics : design and processing of materials". Woodbury, N.Y.: AIP Press, (1995).
- [40] Sarikaya, M. & Aksay, I.A. "Nacre of abalone shell: a natural multifunctional nanolaminated ceramic/polymer compositematerial" en Structure, cellular synthesis and assembly of biopolymers". Berlin: Springer-Verlag, (1991).
- [41] Boch, P., Chartier, T. & Huttepain, M. "Tape Casting of Al_2O_3/ZrO_2 Laminated Composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [8], C191-C192 (1986).
- [42] Chartier, T. & Rouxel, T. "Tape-cast alumina-zirconia laminates: Processing and mechanical properties". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 [2-3], 299-308 (1997).
- [43] Virkar, A.V., Huang, J.L. & Cutler, R.A. "Strengthening of Oxide Ceramics by Transformation-Induced Stresses". *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [3], 164-170 (1987).
- [44] Cutler, R.A., Bright, J.D., Virkar, A.V. & Shetty, D.K. "Strength Improvement in Transformation-Toughened Alumina by Selective Phase-Transformation". *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [10], 714-718 (1987).

- [45] Lakshminarayanan, R., Shetty, D.K. & Cutler, R.A. "Toughening of layered ceramic composites with residual surface compression". *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [1], 79-87 (1996).
- [46] Lucchini, E. & Sbaizero, O. "Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Centrifugal Consolidation". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 [10], 975-981 (1995).
- [47] Sbaizero, O. & Lucchini, E. "Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16 [8], 813-818 (1996).
- [48] Cai, P.Z., Green, D.J. & Messing, G.L. "Mechanical characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ hybrid laminates". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14], 2025-2034 (1998).
- [49] Green, D.J., Cai, P.Z. & Messing, G.L. "Residual stresses in alumina-zirconia laminates". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 [13-14], 2511-2517 (1999).
- [50] Brubaker, B.D. & Russell, R. "Residual Stress Development in Laminar Ceramics". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 46 [12], 1194-1199 (1967).
- [51] Sarkar, P., Prakash, O., Wang, G. & Nicholson, P.S. "Micro-laminate Ceramic / Ceramic Composites (YSZ / Al_2O_3) by Electrophoretic Deposition". *Ceram. Eng. Sc. Proc.*, 15 [5], 1019-1027 (1994).
- [52] Oechsner, M., Hillman, C. & Lange, F.F. "Crack bifurcation in laminar ceramic composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [7], 1834-1838 (1996).
- [53] Ho, S., Hillman, C., Lange, F.F. & Suo, Z. "Surface Cracking in Layers under Biaxial, Residual Compressive Stress". *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [9], 2353-2359 (1995).
- [54] Rao, M.P., Sanchez-Herencia, A.J., Beltz, G.E., McMeeking, R.M. & Lange, F.F. "Laminar ceramics that exhibit a threshold strength". *Science*, 286 [5437], 102-105 (1999).
- [55] Rao, M.P., Rodel, J. & Lange, F.F. "Residual stress induced R-curves in laminar ceramics that exhibit a threshold strength". *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [11], 2722-2724 (2001).
- [56] Sanchez-Herencia, A.J., Pascual, C., He, J. & Lange, F.F. " $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ layered composites for crack bifurcation". *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [6], 1512-1518 (1999).
- [57] Sanchez-Herencia, A.J., James, L. & Lange, F.F. "Bifurcation in alumina plates produced by a phase transformation in central, alumina/zirconia thin layers". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 [9], 1297-1300 (2000).

-
- [58] Moya, J.S., SanchezHerencia, J.A., Bartolome, J.F. & Tanimoto, T. "Elastic modulus in rigid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ceramic laminates". *Scrip. Mater.*, 37 [7], 1095-1103 (1997).
- [59] Lugovy, M., Orlovskaya, N., Slyunyayev, V., Gogotsi, G., Kubler, J. & Sanchez-Herencia, A.J. "Crack bifurcation features in laminar specimens with fixed total thickness". *Compos. Sci. Technol.*, 62 [6], 819-830 (2002).
- [60] Pontin, M.G. & Lange, F.F. "Crack bifurcation at the surface of laminar ceramics that exhibit a threshold strength". *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [5], 1315-1317 (2005).
- [61] McMeeking, R.M. & Hbaieb, K. "Optimal threshold strength of laminar ceramics". *Z. Metallkd.*, 90 [12], 1031-1036 (1999).
- [62] Green, D.J., Tandon, R. & Sglavo, V.M. "Crack arrest and multiple cracking in glass through the use of designed residual stress profiles". *Science*, 283 [5406], 1295-1297 (1999).
- [63] Bermejo, R., Torres, Y., Sanchez-Herencia, A.J., Baudin, C., Anglada, M. & Llanes, L. "Fracture behaviour of an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ multi-layered ceramic with residual stresses due to phase transformations". *Fatigue Fract. Eng. M.*, 29 [1], 71-78 (2006).
- [64] He, M.Y., Evans, A.G. & Hutchinson, J.W. "Crack Deflection at an Interface between Dissimilar Elastic-Materials - Role of Residual-Stresses". *Int. J. Solids Struct.*, 31 [24], 3443-3455 (1994).
- [65] Clegg, W.J., Kendall, K., Alford, N.M., Button, T.W. & Birchall, J.D. "A Simple Way to Make Tough Ceramics". *Nature*, 347 [6292], 455-457 (1990).
- [66] Clegg, W.J. "The Fabrication and Failure of Laminar Ceramic Composites". *Acta Metall.*, 40 [11], 3085-3093 (1992).
- [67] Katsuki, H., Ichinose, H., Shiraishi, A., Takagi, H. & Hirata, Y. "Preparation and Fracture Characteristic of Laminated Alumina Mullite Composite". *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101 [9], 1068-1070 (1993).
- [68] Blanks, K.S., Kristoffersson, A., Carlstrom, E. & Clegg, W.J. "Crack deflection in ceramic laminates using porous interlayers". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [13], 1945-1951 (1998).
- [69] Davis, J.B., Kristoffersson, A., Carlstrom, E. & Clegg, W.J. "Fabrication and crack deflection in ceramic laminates with porous interlayers". *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10], 2369-2374 (2000).
- [70] He, M.Y. & Hutchinson, J.W. "Crack Deflection at an Interface between Dissimilar Elastic-Materials". *Int. J. Solids Struct.*, 25 [9], 1053-1067 (1989).

- [71] Russo, C.J., Harmer, M.P., Chan, H.M. & Miller, G.A. "Design of Laminated Ceramic Composite for Improved Strength and Toughness". *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [12], 3396-3400 (1992).
- [72] Dimarcel.Fv, Williams, J.C. & Key, P.L. "Preferred Orientation in Al_2O_3 Substrates". *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [10], 509-514 (1972).
- [73] Kragness, E.D., Amateau, M.F. & Messing, G.L. "Processing and Characterization of Laminated Sic Whisker Reinforced Al_2O_3 ". *J. Compos. Mater.*, 25 [4], 416-432 (1991).
- [74] Wu, M., Messing, G.L. & Amateau, M.F. "Laminate Processing and Properties of Oriented SiC Whisker Reinforced Composites". En:"Advanced composite materials ", Sacks, M.D., vol. 19. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, (1991). 665-693.
- [75] Marshall, D.B., Ratto, J.J. & Lange, F.F. "Enhanced Fracture-Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO₂ and Al_2O_3 ". *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [12], 2979-2987 (1991).
- [76] Bueno, S. & Baudin, C. "In situ developed laminates with large microstructural differences between layers of similar composition". *J. Mater. Sci.*, (2006). En prensa. Corregido.
- [77] Ham-Su, R. & Wilkinson, D.S. "Strength of tape cast and laminated ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [6], 1580-1584 (1995).
- [78] Mistler, R.E. "High-Strength Alumina Substrates Produced by a Multiple-Layer Casting Technique". *Am. Ceram. Soc. Bull*, 52 [11], 850-854 (1973).
- [79] Marshall, D.B. "Design of high-toughness laminar zirconia composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [6], 963-973 (1992).
- [80] Kiefer, T., Moon, H. & Lange, F.F. "Compressive surface layer to avoid edge cracks in laminar ceramic composite". *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [10], 2855-2858 (2005).
- [81] Ho, S. & Suo, Z. "Tunneling Cracks in Constrained Layers". *J. Appl. Mech-T ASME*, 60 [4], 890-894 (1993).
- [82] Bauccio, M.L. "Ceramics: Single Oxides", (1994).
- [83] Munro, R.G. "Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8], 1919-1928 (1997).
- [84] "Ceramics and glasses": ASM International, (1991).
- [85] Green, D.J. "An introduction to the mechanical properties of ceramics". Cambridge: Cambridge University Press, (1998).

-
- [86] Adams, J.W., Ruh, R. & Mazdiasni, K.S. "Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature". *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [4], 903-908 (1997).
- [87] Schwartz, M. "Handbooks of structural ceramics", (1992).
- [88] Ritter, J.E. & Davidge, R.W. "Strength and Its Variability in Ceramics with Particular Reference to Alumina". *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [6], 432 - 437 (1984).
- [89] Swain, M.V. & Claussen, N. "Comparison of K_{IC} Values for Al₂O₃-ZrO₂ Composites Obtained from Notched-Beam and Indentation Strength Techniques". *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [2], C27-C29 (1983).
- [90] Szutkowska, M. "Fracture resistance behavior of alumina-zirconia composites". *J. Mater. Process. Tech.*, 153-54, 868-874 (2004).
- [91] Baudin, C. "Fracture mechanisms in a stoichiometric 3Al₂O₃2SiO₂ mullite". *J. Mat. Sci.*, 32 [8], 2077-2086 (1997).
- [92] Schneider, S.J. "Ceramics and glasses": ASM International, (1991).
- [93] Matsui, M., Soma, T. & Oda, I. "Effects of Microstructure on the Strength of Y-TZP components ". En: "Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II", Claussen, N., Ruhle, M. & Heuer, A.H. Columbus OH: American Ceramic Society, 371-380 (1984).
- [94] Tsukuma, K., Kabota, Y. & Tsukidate, T. "Thermal and Mechanical Properties of Y₂O₃ - Stabilized Zirconia Polycrystals". En: "Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II", Claussen, N., Ruhle, M. & Heuer, A.H. Columbus, OH: American Ceramic Society, 399-407 (1984).
- [95] Lange, F.F. & Hirlinger, M.M. "Hindrance of Grain-Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusions". *J. Amer. Ceram. Soc.*, 67 [3], 164-168 (1984).
- [96] Tuan, W.H., Chen, R.Z., Wang, T.C., Cheng, C.H. & Kuo, P.S. "Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 [16], 2827-2833 (2002).
- [97] Tarlazzi, A., Roncari, E., Pinasco, P., Guicciardi, S., Melandri, C. & de Portu, G. "Tribological behaviour of Al₂O₃ / ZrO₂-ZrO₂ laminated composites". *Wear*, 244 [1-2], 29-40 (2000).
- [98] Sglavo, V.M. & Bertoldi, M. "Design and production of ceramic laminates with high mechanical reliability". *Compos. Part B-Eng.*, (2006). En prensa.
- [99] Magnani, G. & Brillante, A. "Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia-alumina composites". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 [15], 3383-3392 (2005).

- [100] de Portu, G., Micele, L., Guicclardi, S., Fujimura, S., Pezzotti, G. & Sekiguchi, Y. "Effect of residual stresses on the fracture behaviour of notched laminated composites loaded in flexural geometry". *Compos. Sci. Technol.*, 65 [10], 1501-1506 (2005).
- [101] Richerson, D.W. "Modern ceramic engineering : properties, processing and use in design". New York: Marcel Dekker, (1982).
- [102] Tummala, R.R. & Friedber.AI. "Thermal Expansion of Composite Materials". *J. Appl. Phys.*, 41 [13], 5104-5110 (1970).
- [103] Reed James, S. "Principles of ceramics processing". New York; Chichester: Wiley & Sons, (1995).
- [104] Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J. & Brook, R.J., editors. Materials science and technology: a comprehensive treatment. Weinheim; Cambridge: VCH, 1996.
- [105] Hellebrand, H. "Tape casting". En:"Materials science and technology : a comprehensive treatment", Cahn, R.W., Haasen, P. & Kramer, E.J., vol. 17A. Weinheim; Cambridge: VCH, (1996). 189-265.
- [106] Schwartz, B. & Wilcox, D.L. "Laminated Ceramics". *Ceram. Age*, 83 [6], 40-& (1967).
- [107] Mistler, R.E. "Tape casting: the basic process for meeting the needs of the electronics industry". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69, 1022-1026 (1990).
- [108] Reed, J.S. "Principles of Ceramic Processing". New York: John Willey & Sons, (1994).
- [109] Piwonski, M.A. & Roosen, A. "Low Pressure Lamination of Ceramic Green tapes by Gluing at Room Temperature". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 263-270 (1999).
- [110] Roosen, A. "New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 [10-11], 1993-1996 (2001).
- [111] Moreno, R. "The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology .2. Binders and Plasticizers". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 [11], 1647-1657 (1992).
- [112] Ferrari, B., Sanchez-Herencia, A.J. & Moreno, R. "Aqueous electrophoretic deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ layered ceramics". *Mater. Lett.*, 35 [11], 370-374 (1998).
- [113] Hotza, D. & Greil, P. "Aqueous tape casting of ceramic slurries". *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 1-2, 206-217 (2002).

- [114] Bitterlich, B., Lutz, C. & Roosen, A. "Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process". *Ceram. Int.*, 28 [6], 675-683 (2002).
- [115] Gutierrez, C.A. & Moreno, R. "Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of Al_2O_3 ". *Mater. Res. Bull.*, 36 [11], 2059-2072 (2001).
- [116] Carlstrom, E. & Kristoffersson, A. "Water-based tape casting and manufacturing of laminated structures". *Key Eng. Mater.*, 206 [2], 205-210 (2002).
- [117] Santacruz, I., Gutiérrez, C.A., Nieto, M.I. & Moreno, R. "Fast consolidation in aqueous tape casting through alginate gelation". *Adv. Eng. Mater.*, 3 [11], 906-909 (2001).
- [118] Xiang, J.H., Huang, Y. & Xie, Z.P. "Study of gel-tape-casting process of ceramic materials". *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 323 [1-2], 336-341 (2002).
- [119] Bitterlich, B. & Heinrich, J.G. "Aqueous tape casting of silicon nitride". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 [13], 2427-2434 (2002).
- [120] Zupancic, A., Lapasin, R. & Kristoffersson, A. "Influence of Particle Concentration on Rheological Properties of Aqueous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Suspensions". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [5], 467-477 (1998).
- [121] Kristoffersson, A., Roncari, E. & Galassi, C. "Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14], 2123-2131 (1998).
- [122] Kristoffersson, A., Lapasin, R. & Galassi, C. "Study of interactions between polyelectrolyte dispersants, alumina and latex binders by rheological characterisation". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14], 2133-2140 (1998).
- [123] Kristoffersson, A. & Carlstrom, E. "Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 [2-3], 289-297 (1998).
- [124] Martinez, C.J. & Lewis, J.A. "Rheological, structural, and stress evolution of aqueous Al_2O_3 : latex tape-cast layers". *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [10], 2409-2416 (2002).
- [125] Szafran, M., Rokicki, G., Florjanczyk, Z., Zygodlo-Monikowska, E. & Langwald, N. "Water based polymeric binders in ceramic processing". *Ceram. Int.*, 20 [3], 190-192 (2000).
- [126] Szafran, M. & Rokicki, G. "Effect of acrylic-styrene copolymer chemical structure on the properties of ceramic tapes obtained by tape casting". *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [6], 1231-1235 (2001).

- [127] Gurauskis, J., Sanchez-Herencia, A.J. & Baudin, C. "Al₂O₃ / Y-TZP and Y-TZP materials fabricated by piling up water-based green ceramic tapes". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 [8], 1489-1496 (2006).
- [128] Sanchez-Herencia, A.J., Gurauskis, J. & Baudin, C. "Processing of Al₂O₃/Y-TZP laminates from water based cast tapes". *Compos. Part B-Eng.*, (2006). En prensa. Corregido.
- [129] Vandeperre, L.J., Kristofferson, A., Carlstrom, E. & Clegg, W.J. "Thermal shock of layered ceramic structures with crack-deflecting interfaces". *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [1], 104-110 (2001).
- [130] Cui, X.M., Ouyang, S., Yu, Z.Y., Wang, C.G. & Huang, Y. "A study on green tapes for LOM with water-based tape casting processing". *Mater. Lett.*, 57 [7], 1300-1304 (2003).
- [131] Ferrari, B., Sanchez-Herencia, A.J. & Moreno, R. "Porous nickel coatings on steel tubes formed by aqueous colloidal processing". *Adv. Eng. Mater.*, 4 [9], 690-694 (2002).
- [132] Park, D.S., Choi, M.J., Roh, T.W., Kim, H.D. & Han, B.D. "Orientation-dependent properties of silicon nitride with aligned reinforcing grains". *J. Mater. Res.*, 15 [1], 130-135 (2000).
- [133] Raj, P.M. & Cannon, W.R. "Anisotropic shrinkage in tape-cast alumina: Role of processing parameters and particle shape". *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [10], 2619-2625 (1999).
- [134] Binner, J.G.P. & Stevens, R. "The Measurement of Toughness by Indentation". *Brit. Ceram. T.*, 83 [6], 168-172 (1984).
- [135] Marshall, D.B. "Controlled Flaws in Ceramics - a Comparison of Knoop and Vickers Indentation". *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [2], 127-131 (1983).
- [136] Lawn, B.R., Evans, A.G. & Marshall, D.B. "Elastic-Plastic Indentation Damage in Ceramics - the Median-Radial Crack System". *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 [9-10], 574-581 (1980).
- [137] Evans, A.G. & Wilshaw, T.R. "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids .1. Observations, Analysis and Implications". *Acta Metall.*, 24 [10], 939-956 (1976).
- [138] Lawn, B.R. & Marshall, D.B. "Hardness, Toughness, and Brittleness - Indentation Analysis". *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 [7-8], 347-350 (1979).
- [139] Marshall, D.B. & Lawn, B.R. "Residual-Stress Effects in Sharp Contact Cracking .1. Indentation Fracture-Mechanics". *J. Mat. Sci.*, 14 [8], 2001-2012 (1979).

- [140] Marshall, D.B., Lawn, B.R. & Chantikul, P. "Residual-Stress Effects in Sharp Contact Cracking .2. Strength Degradation". *J. Mat. Sci.*, 14 [9], 2225-2235 (1979).
- [141] Lankford, J. "Indentation Microfracture in the Palmqvist Crack Regime - Implications for Fracture-Toughness Evaluation by the Indentation Method". *J. Mat. Sci. Letters*, 1 [11], 493-495 (1982).
- [142] Hagan, J.T. & Swain, M.V. "Origin of Median and Lateral Cracks around Plastic Indents in Brittle Materials". *J. Phys. D Appl. Phys.*, 11 [15], 2091-2097 (1978).
- [143] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R. & Marshall, D.B. "A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements". *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9], 533-538 (1981).
- [144] Chantikul, P., Anstis, G.R., Lawn, B.R. & Marshall, D.B. "A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .2. Strength Method". *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9], 539-543 (1981).
- [145] Krause, R.F. "Rising Fracture-Toughness from the Bending Strength of Indented Alumina Beams". *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [5], 338-343 (1988).
- [146] Ramachandran, N. & Shetty, D.K. "Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behavior of Toughened Alumina and Silicon-Nitride". *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [10], 2634-2641 (1991).
- [147] Lube, T. "Investigations on the stable crack growth of indentation cracks". En: "Ceramic Materials and Components for Engines", Heinrich, J.G. & Aldinger, F. Wiley - VCH (2000). 121-126.
- [148] Solomah, A.G. "Indentation techniques in ceramic materials characterization : theory and practice". Westerville, Ohio: American Ceramic Society, (2004).
- [149] Moreno, R., Mezquita, S. & Baudin, C. "Influence of mullite additions on thermal shock resistance of dense alumina materials Part 1: Processing studies". *Brit. Ceram. T.*, 100 [6], 241-245 (2001).
- [150] Schramm, G. "A practical approach to rheology and rheometry". Crawley, Sussex: Haake (UK), (1994).
- [151] Gutiérrez Chavarría, C.A. "Influencia de los potenciales de interacción entre partículas en la tecnología de colaje en cinta". Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 2000.
- [152] Moreno, R. & Carvajal, A. "Estudio de algunas propiedades de los moldes de escayola para el colaje de materiales no arcillosos". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, 27 [1], 11-15 (1988).

- [153] Fullmann, R.L. "Measurement of Approximately Cylindrical Particles in Opaque Samples". *Trans. AIME. J. Metals*, 197, 447 (1953).
- [154] Fullmann, R.L. "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies". *Trans. AIME. J. Metals*, 197, 1267 (1953).
- [155] Hauk, V. "Structural and residual stress analysis by nondestructive methods". *Amsterdam, Elsevier*, (1997).
- [156] Bruno, G., Pirling, T., Rowe, S., Hutt, W. & Withers, P.J. SALSA: the Strain Analyser for Large and Small scale engineering Applications. MECA-SENS Conference, vol. 11. Manchester (UK): *Journal of Neutron Research*, 235-240 (2004).
- [157] Pirling, T., Bruno, G. & Withers, P.J. "Salsa, a New Concept for Strain Mapping at the ILL". *Mat. Sci. Eng. R.*, (2006). En prensa.
- [158] 1876–99, A.E. "Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration". *ASTM Committee E – 28 on Mechanical Testing, subcommittee E2803 on Elastic properties*, (2000).
- [159] Kirstein, A.F. & Woolley, R.M. "Symmetrical Bending of Thin Circular Elastic Plates on Equally Spaced Point Supports". *J. Res. Nat. Stand. Sec. C*, C 71 [1], 1-12 (1967).
- [160] Grabner, L. "Spectroscopic Technique for Measurement of Residual-Stress in Sintered Al_2O_3 ". *J. Appl. Phys.*, 49 [2], 580-583 (1978).
- [161] Moreno, R. "The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology .1. Solvents and Dispersants". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 [10], 1521-1531 (1992).
- [162] Moreno, R. & Requena, J. "Introducción al colaje de cinta". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.*, 31 [2], 99-108 (1992).
- [163] Gurauskis, J., Sanchez-Herencia, A.J. & Baudin, C. "Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 [15], 3403-3411 (2005).
- [164] Garvie, R.C. "Phase Analysis in Zirconia Systems". *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 [6], 303-306 (1972).
- [165] Zeng, Y.P., Zimmermann, A., Zhou, L.J. & Aldinger, F. "Tape casting of PLZST tapes via aqueous slurries". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 [2], 253-258 (2004).
- [166] Zupancic, A., Lapasin, R. & Kristoffersson, A. "Influence of Particle Concentration on Rheological Properties of Aqueous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Suspensions". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [5], 467-477 (1998).

- [167] Kristoffersson, A., Lapasin, R. & Galassi, C. "Study of interactions between polyelectrolyte dispersants, alumina and latex binders by rheological characterisation". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 [14], 2133-2140 (1998).
- [168] Guo, L.C., Zhang, Y., Uchida, N. & Uematsu, K. "Influence of temperature on stability of aqueous alumina slurry containing polyelectrolyte dispersant". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 [2-3], 345-350 (1997).
- [169] Tari, G., Olhero, S.M. & Ferreira, J.M.F. "Influence of temperature on stability of electrostatically stabilized alumina suspensions". *J. Colloid. Inter. Sci.*, 231 [2], 221-227 (2000).
- [170] Chartier, T. & Bruneau, A. "Aqueous Tape Casting of Alumina Substrates". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 12 [4], 243-247 (1993).
- [171] Doreau, F., Tari, G., Guedes, M., Chartier, T., Pagnoux, C. & Ferreira, J.M.F. "Mechanical and lamination properties of alumina green tapes obtained by aqueous tape-casting". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 [16], 2867-2873 (1999).
- [172] Moya, J.S., Baudin, C. & Miranzo, P. "Sintering". *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Volume 14 [3 rd edition], 865-878 (2002).
- [173] Cai, P.Z., Green, D.J. & Messing, G.L. "Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates .1. Experimental observations of processing defects". *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8], 1929-1939 (1997).
- [174] Cai, P.Z., Green, D.J. & Messing, G.L. "Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates .2. Viscoelastic stress computation". *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8], 1940-1948 (1997).
- [175] Winter, A.N., Corff, B.A., Reimanis, I.E. & Rabin, B.H. "Fabrication of graded nickel-alumina composites with a thermal-behavior-matching process". *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9], 2147-2154 (2000).
- [176] Deb, S. & Bhat, B.V.R. "Optimization of processing parameters for making alumina-partially stabilized zirconia laminated composites". *Bull. Mat. Sci.*, 23 [2], 109-117 (2000).
- [177] Hillman, C., Suo, Z.G. & Lange, F.F. "Cracking of laminates subjected to biaxial tensile stresses". *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [8], 2127-2133 (1996).
- [178] Cahn, R.W., Haasen, P. & Kramer, E.J. "Materials science and Technology". *Part 1, Vol.ed. R.J. Brook. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, FRG*, Vol. 17A [Processing of ceramics], 189-266 (1996).
- [179] Hellebrand, H. "Tape casting". *Weinheim, FRG: VCH Verlagsgesellschaft*, (1996).

- [180] Plucknett, K.P., Caceres, C.H., Hughes, C. & Wilkinson, D.S. "Processing of Tape-Cast Laminates Prepared from Fine Alumina-Zirconia Powders". *J. Amer. Ceram. Soc.*, 77 [8], 2145-2153 (1994).
- [181] Wang, X.L., Hubbard, C.R., Alexander, K.B., Becher, P.F., Fernandezbaca, J.A. & Spooner, S. "Neutron-Diffraction Measurements of the Residual-Stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (CeO_2) Ceramic Composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [6], 1569-1575 (1994).
- [182] Sergo, V., Wang, X.L., Clarke, D.R. & Becher, P.E. "Residual-Stresses in Alumina/Ceria-Stabilized Zirconia Composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [8], 2213-2214 (1995).
- [183] Borger, A., Supancic, P. & Danzer, R. "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 [9-10], 1425-1436 (2002).
- [184] Danzer, R., Borger, A., Supancic, P. & Villanueva, M.A.R. "A simple strength test for brittle discs". *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 34 [5], 490-498 (2003).
- [185] Moya, J.S., Sanchez-Herencia, A.J., Moreno, R., Pena, P. & Requena, J. "Layered Ceramic Composites: A New Family of Advanced Materials". *Third Euro-Ceramics 3*, 289-300 (1993).
- [186] Plucknett, K.P., Caceres, C.H., Fremont, F. & Wilkinson, D.S. "Tape Cast Composite Laminates". *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 13 [9-10], 873-880 (1992).
- [187] Lukas, P., Vrana, M., Mikula, P., Vleugels, J., Anne, G. & Van der Biest, O. "Neutron diffraction studies of functionally graded alumina/zirconia ceramics". *Physica B.*, 350, 517-520 (2004).
- [188] Heuer, A.H., Lange, F.F., Swain, M.V. & Evans, A.G. "Transformation Toughening - an Overview". *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [3], R1-R4 (1986).
- [189] Hibbitt, K. & Sorensen. "Getting started with ABAQUS/Explicit (interactive version)". Pawtucket, RI: Hibbit, Karlson & Sorensen, (2002).
- [190] "Abaqus analysis user's manual : version 6.4". Providence, RI: Abaqus, (2004).
- [191] de Portu, G., Micele, L., Sekiguchi, Y. & Pezzotti, G. "Measurement of residual stress distributions in $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ multilayered composites by fluorescence and Raman microprobe piezo-spectroscopy". *Acta Mater.*, 53 [5], 1511-1520 (2005).
- [192] Pezzotti, G. "Microprobe piezo-spectroscopy for the micromechanical analysis of fracture and deformation phenomena in polycrystalline ceramics". *Compos. Sci. Technol.*, 59 [6], 821-831 (1999).

[193] Claussen, N. & Steeb, J. "Toughening of Ceramic Composites by Oriented Nucleation of Microcracks". *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 [9-10], 457-458 (1976).

[194] Blattner, A.J., Lakshminarayanan, R. & Shetty, D.K. "Toughening of layered ceramic composites with residual surface compression: effects of layer thickness". *Eng. Fract. Mech.*, 68 [1], 1-7 (2001).

Publicaciones a las que ha dado lugar esta tesis

- J. Gurauskis, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, “Joining green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressures at ambient temperature”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 [15]: 3403-3411 (2005).
- J. Gurauskis, J. Pascual, T. Lube, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, “Fracture of Monoliths Fabricated by Stacking Water Processed Green Ceramic Tapes”, *Key Eng. Mater.*, 290, 203-207 (2005).
- J. Gurauskis, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, “Al₂O₃ / Y-TZP and Y-TZP materials fabricated by stacking layers obtained by aqueous tape casting”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 [8]: 1489-1496 (2006).
- J. Ruiz-Hervías, G. Bruno, J. Gurauskis, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, “Neutron diffraction investigation for possible anisotropy within monolithic Al₂O₃/Y-TZP composites fabricated by stacking together cast tapes”, *Scrip. Mater.*, 54 [6]: 1133-1137 (2006).
- G. de Portu, J. Gurauskis, L. Micele, A.J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, G. Pezzotti, “Piezo-spectroscopic characterization of alumina-zirconia layered composites”, *J. Mater. Sc.*, (2006). En prensa. Corregido.
- A. J. Sánchez-Herencia, J. Gurauskis, C. Baudín, “Processing of Al₂O₃/Y-TZP laminates from water based cast tapes”, *Compos. Part B-Eng*, (2006). En prensa. Corregido.
- J. Gurauskis, A. J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, “Alumina-zirconia layered ceramics fabricated by stacking water processed green ceramic tapes”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2006). En prensa. Corregido.
- J. Gurauskis, C. Baudín, A. J. Sánchez-Herencia, “Tape Casting of Y-TZP with low binder content”, *Ceram. Int.*, (2006). En prensa.